

Рост кристаллов

- Механизм кристаллизации.
- Методы получения кристаллов. Вискеры.
- Проблема роста крупных кристаллов.
- Новые поколения синтетических кристаллов функциональных материалов.

Определения

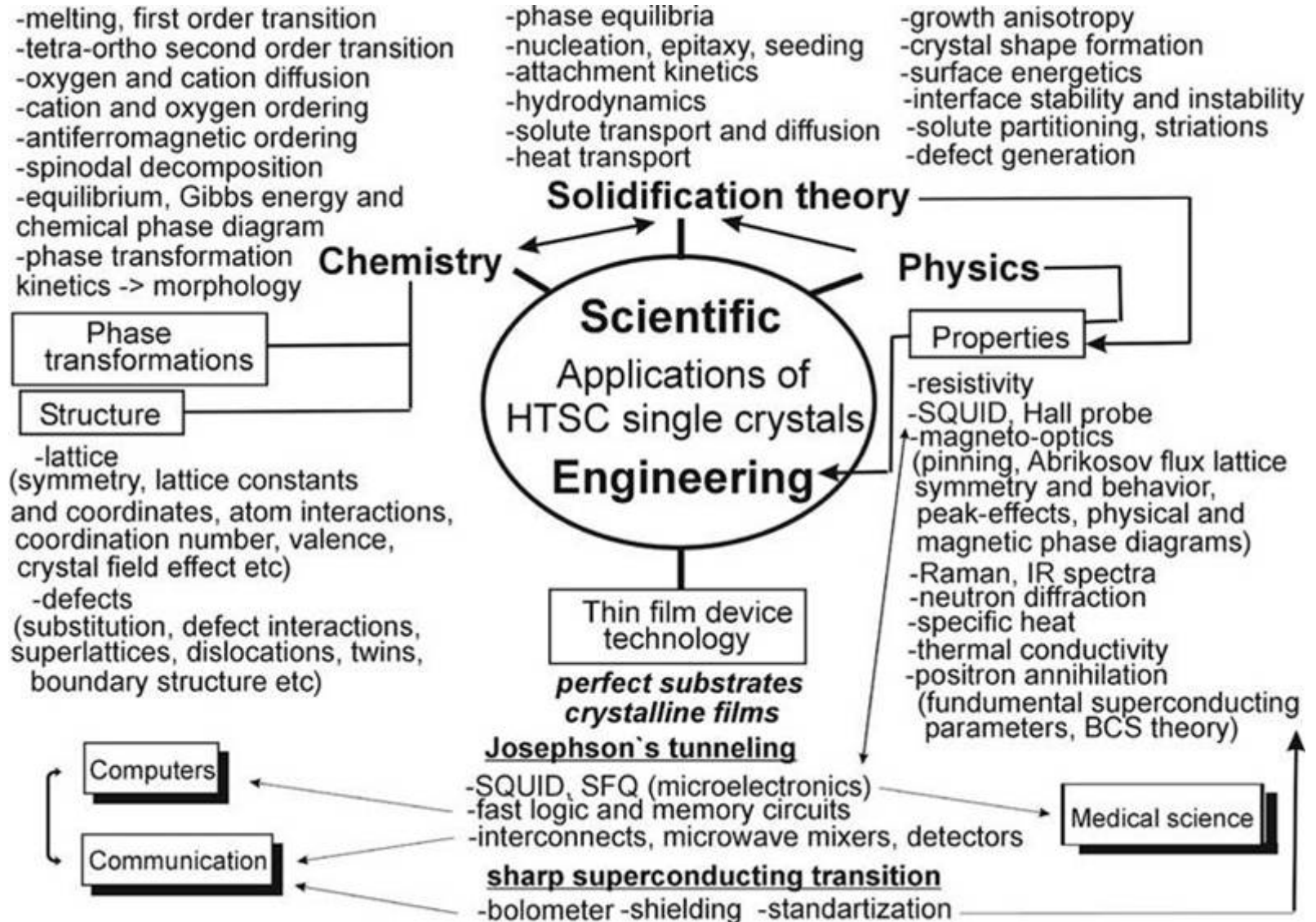
Кристалл – твердое тело, характеризующееся дальним порядком расположения атомов или молекул. Связи: ковалентные, ионные, водородные, металлические, ван-дер-ваальсовы и пр. Свойства: анизотропия, наличие граней.

The "**ideal single crystal**" is a homogeneous portion of crystalline matter, whether bounded by faces or not, and the crystalline matter possesses a triperiodic structure on the atomic scale (Weast, 1987). It is characterized by discontinuous vectorial properties that create "crystal planes" ("faces" in crystal growth, cleavage planes in cohesion, twin planes in twinning, "reflecting" planes in X-Ray and neutron diffraction etc.).

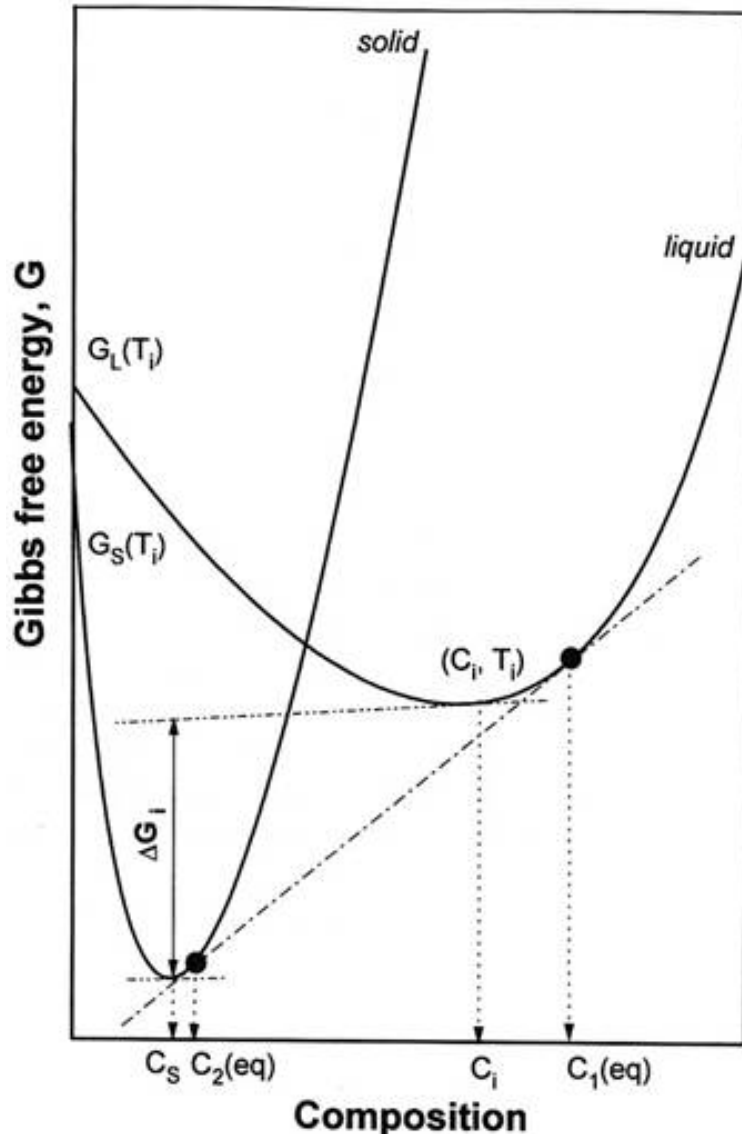
Thus, a single crystal is a three-dimensional macroscopical manifestation of a crystalline phase and the best presentation of its bulk properties because imperfections such as surface introduce only a negligible contribution.

Не **МОНО**кристалл – «кристаллит» (часть целого), жидкие кристаллы, кристаллическое состояние полимеров.

Мотивация



Система / фазовый переход

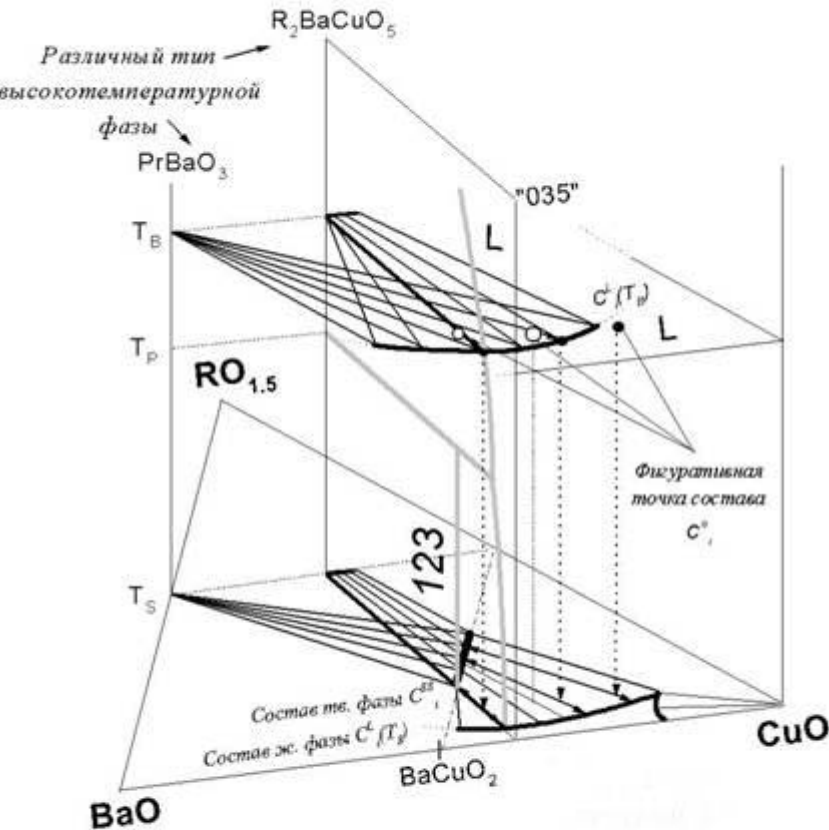


Пересыщенная маточная фаза-
Зародышеобразование (барьер)-
Осаждение слоя / рост

Gibbs free energy curves with respect to composition near a solid-liquid interface (schematically). C_1 and C_2 points correspond to an equilibrium state at the interface, and chemical potentials of components in the phases (tangents to the curves at these points) are equal. Deviation of the actual liquid composition (C_i) at the interface temperature T_i from the equilibrium concentration C_1 generates a tendency to restore the equilibrium ($C_i \rightarrow C_1$, $C_s \rightarrow C_2$) or a driving force (ΔG_i) for nucleation.

Рост кристаллов: «упорядоченное» из
«неупорядоченного» (жидкости, газа,
геля, стекла, другого твердого тела)

Связь с фазовой диаграммой

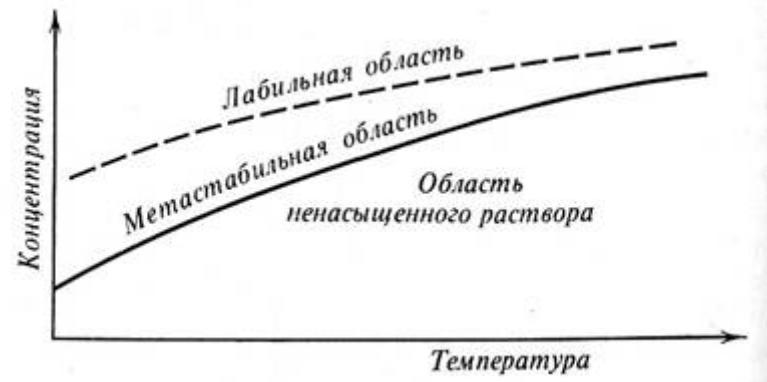


Р и с. 144

Схема диаграммы растворимости для вещества, увеличивающего растворимость с температурой

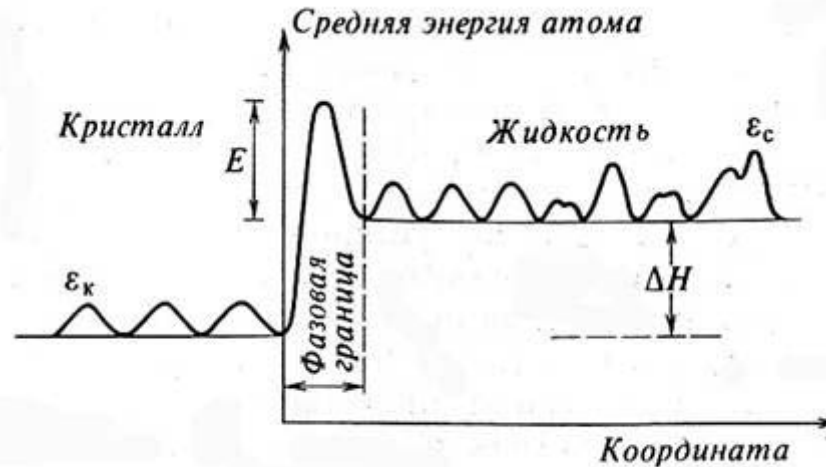
Правило фаз Гиббса

- двухфазная область $S+L (+O_2...)$,
 - $T=\text{const}$, $pO_2=\text{const}$
 - $C=K-\Phi+2-\alpha \Rightarrow C_i(S) = f(C_i(L))$
 - Соотношение коэффициентов диффузии компонентов может предопределять «поворот» коннод.
- При близости коэффициентов фазовая диаграмма позволяет хорошо предсказать продукты и условия кристаллизации.

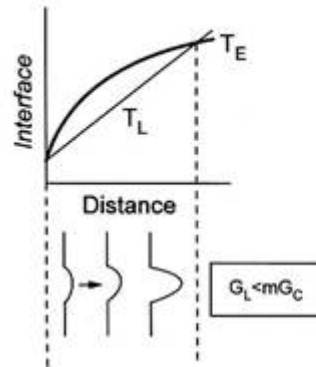
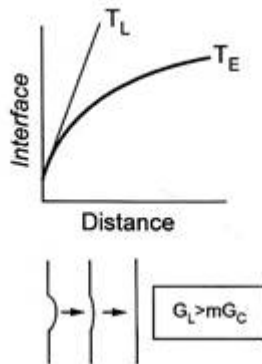


Раствор,
Расплав,
Раствор в расплаве...

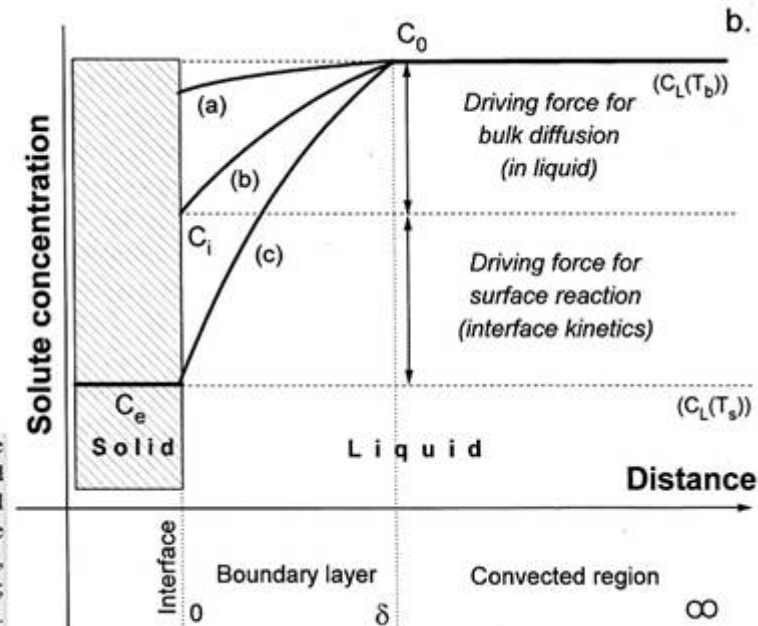
Граница раздела и мезослой



Р и с. 30
Средняя энергия атома в окрестности фазовой границы



a.



b.

Solute distribution and transport phenomena at the interface of a growing crystal: (a) Instability of the crystal-liquid interface and formation of a nonplanar pattern (schematically). (b) Faceted growth. It is assumed that the solute concentration in the liquid far from the interface (C_0) is constant due to forced and natural convection (stirring) whereas a thin solute diffusion layer (δ) is quiet and possesses a solute distribution profile depending on the crystallization process type: (a) interfacial control or a surface reaction (interfacial kinetics), $C_e < C_i \approx C_0$; a difference between C_e and C_i is responsible for the driving force to build up the crystal surface; (c) diffusion control $C_e \approx C_i < C_0$, providing a driving force for bulk diffusion in the liquid; (b) mixed control.

Межфазные границы

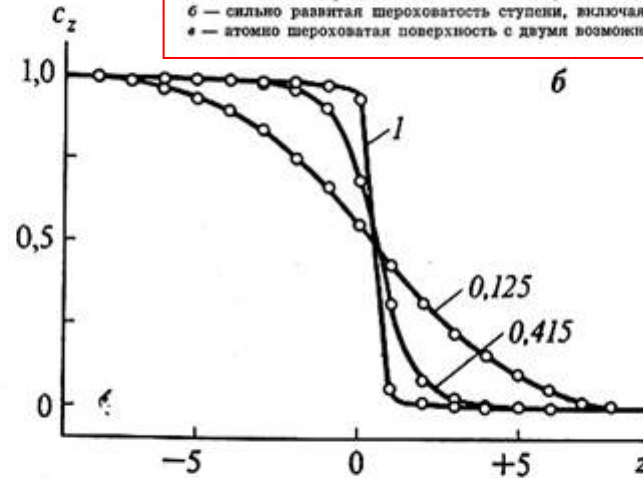
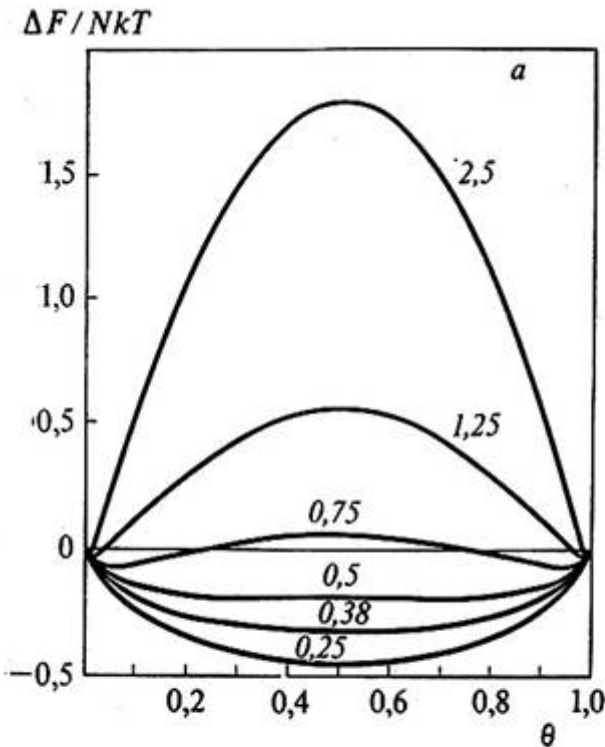
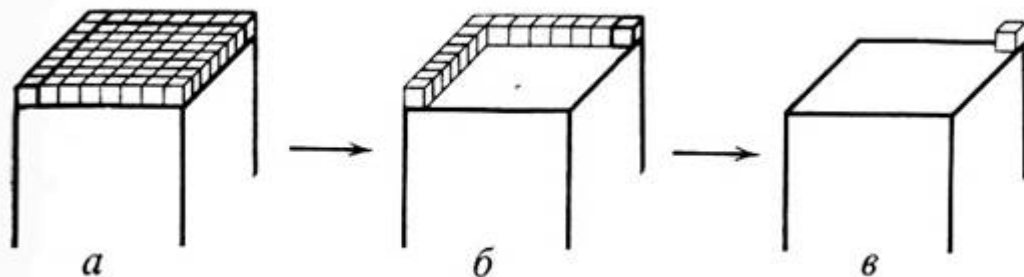


Рис. 9

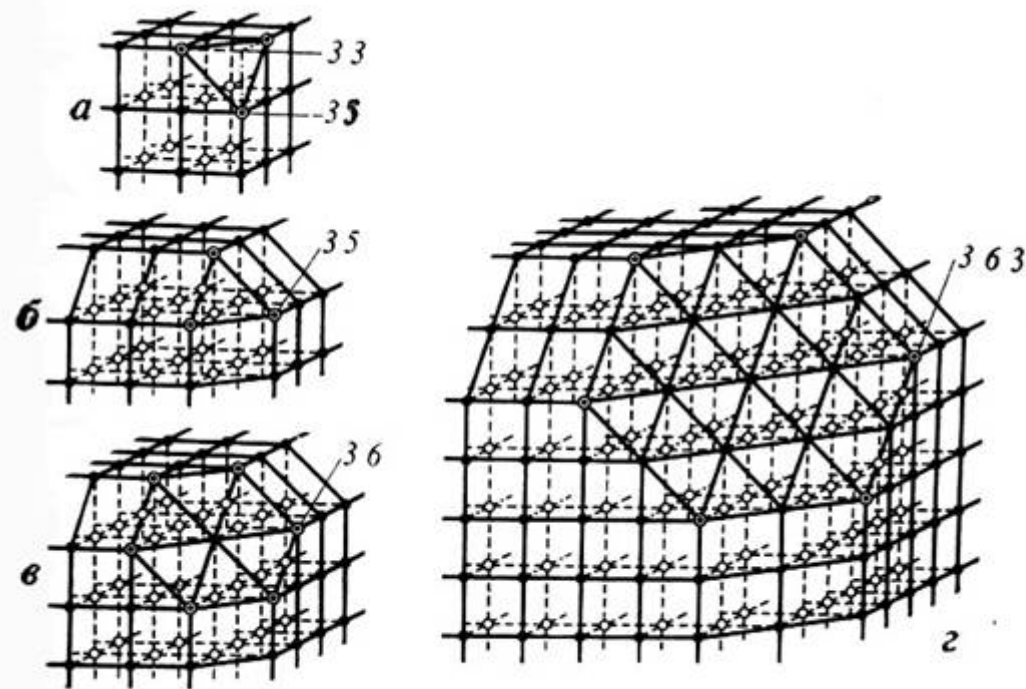
- а — зависимость удельной свободной энергии грани (100) простой кубической решетки от степени заполнения адсорбционного слоя. Энергия отсчитывается от энергии идеально гладкой грани (Jackson, 1958);
б — вероятность принадлежности к кристаллу атома, имеющего координату z , перпендикулярную границе раздела фаз; z убывает в направлении от среды к кристаллу (Джексон, 1975). Числа на кривых обоих рисунков дают значения параметра w/kT

Огранка кристаллов



Р и с. 12

При удалении одной плоской сетки с кристалла работы отрыва частиц из заполненного слоя (а), из ряда (б) и при отрыве последнего изолированного атома (в) различны



Р и с. 13

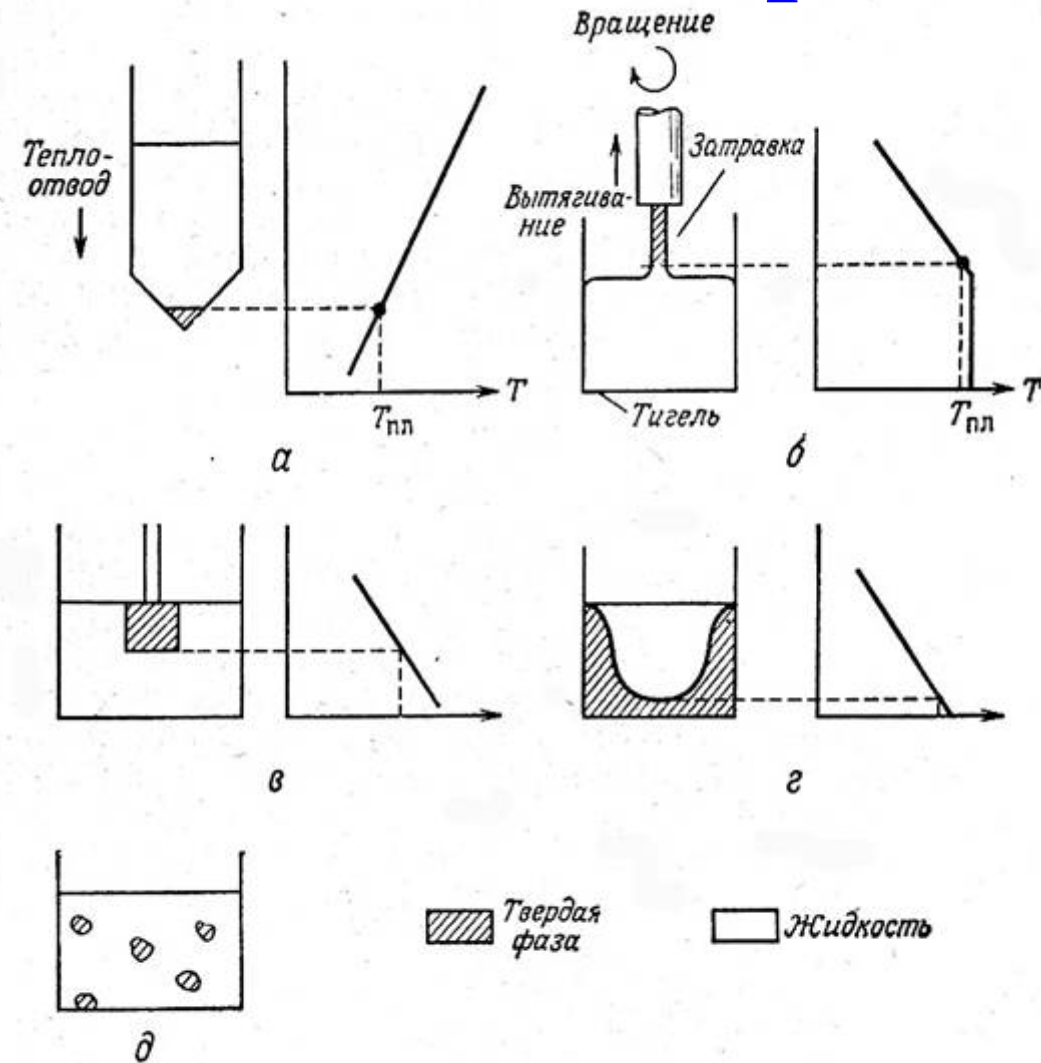
Определение граней, принадлежащих равновесной форме кристалла, по методу работ отрыва

Отделение частиц и подсчет нужных для этого энергий начинают с вершинной частицы простейшей формы (а) и приходят к форме (б) и, наконец, (в), для каждой вершинной частицы которой работа отрыва равна работе отрыва из излома (в используемом приближении первых и вторых соседей) (Хонигман, 1961). Цифрами обозначены формулы энергии связи указанных атомов (см. п. 3.1)

Концепция периодических цепочек связей

Лекция 6. Пленки

Методы роста (free growth)



А. – Бриджмен-Стокбаргер (полупроводники, металлы)

Б. – Чохральский (полупроводники, иттрий-алюминиевые гранаты, фосфиды)

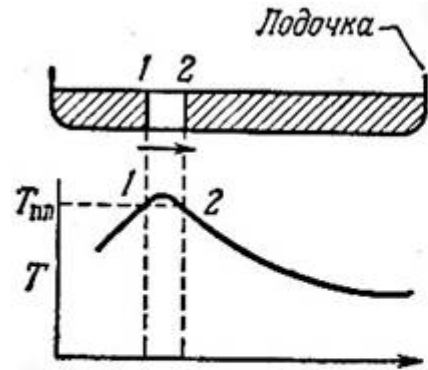
В. – Киропулос (галогениды, корунд...)

Г. – Массовая кристаллизация

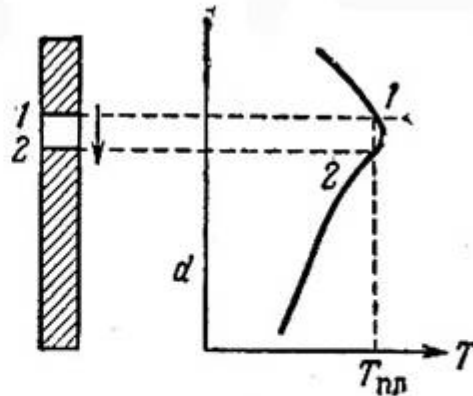
Д. – Спонтанная кристаллизация из (раствора) в расплаве (флюсе)

Фиг. 2.4. Консервативные процессы выращивания кристаллов.

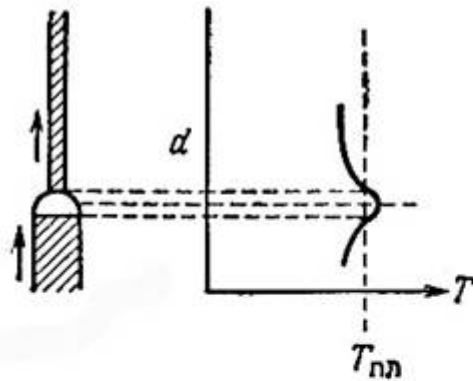
Методы роста (constrained growth)



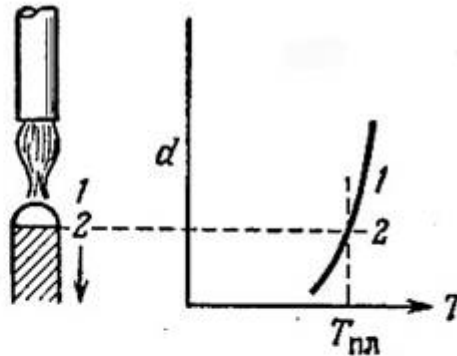
а



б



в



г

 Твердая фаза

 Жидкость

А. – зонная плавка (Пфанн)

Б. – плавающая зона
(многократная очистка, СВЧ, эл.лучевой, лазерный нагрев, перешеек удерживается поверхностным натяжением расплава!)

В. – пьедестальный рост

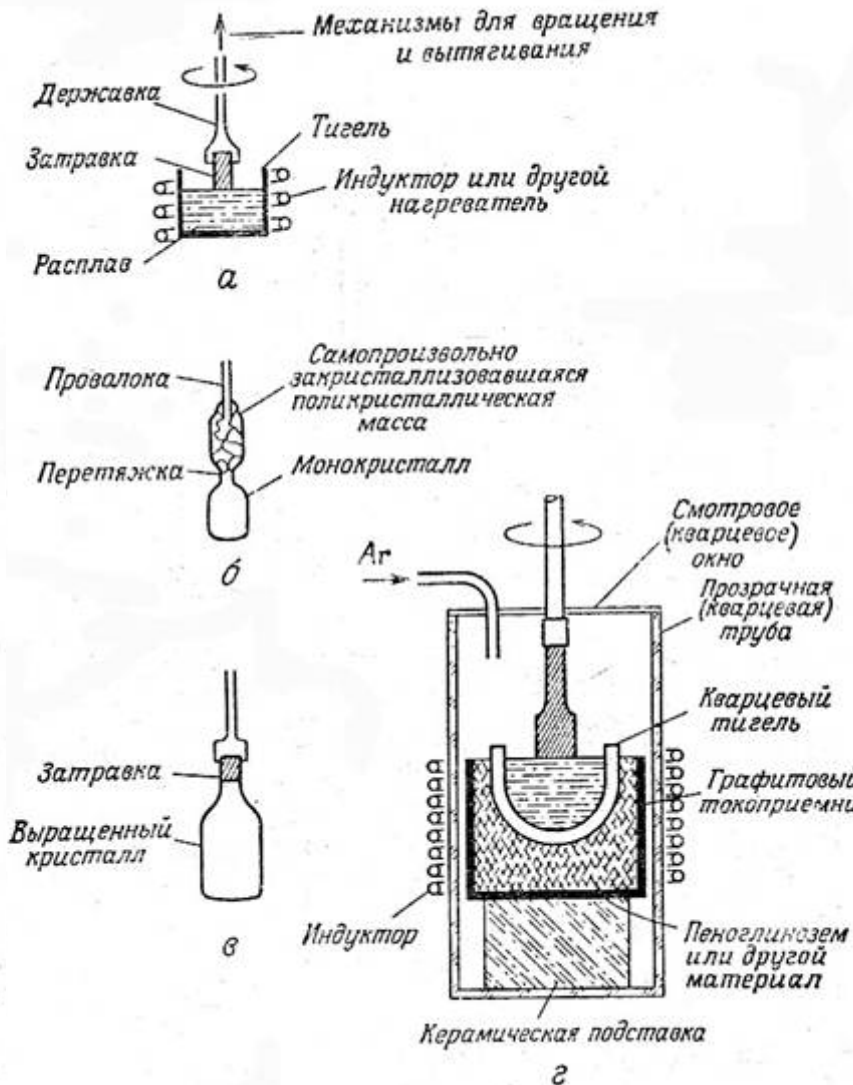
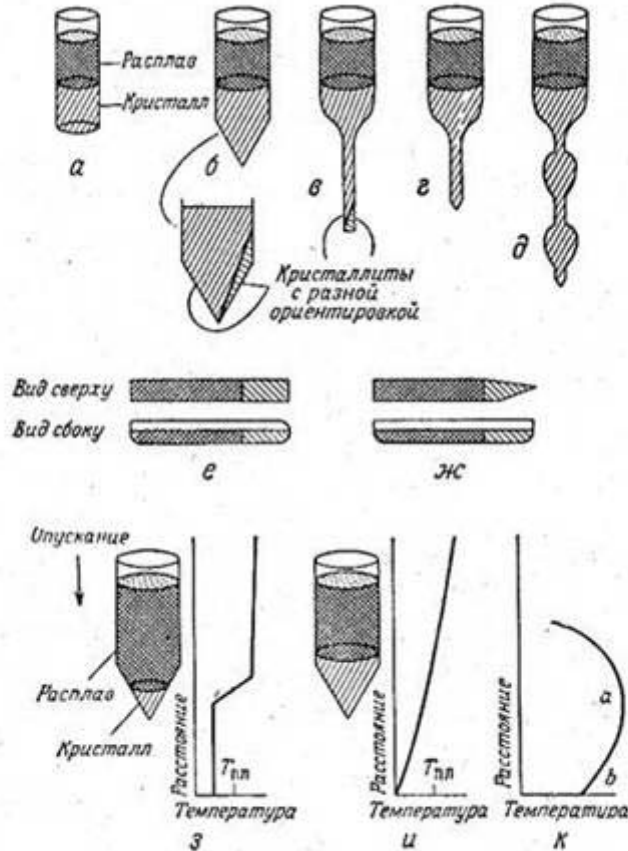
Г. – метод Вернейля ($\text{H}_2\text{-O}_2$ пламя 2500°C , плазма, дуга: рубины, шпинели, проблема: трудность оптимизации, высокие градиенты)

-Бестигельные методы:
отсутствие загрязнений.

-Получение наиболее тугоплавких соединений.

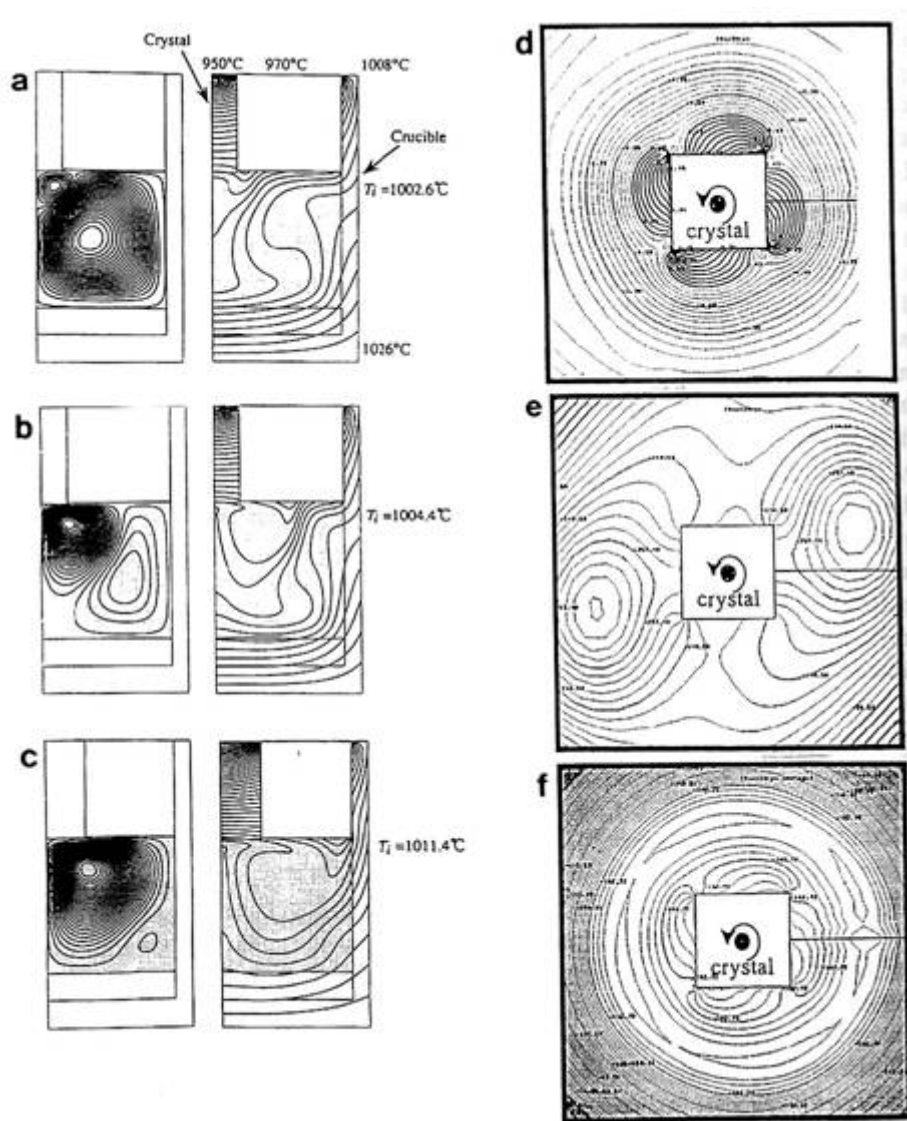
Фиг. 2.6. Неконсервативные процессы выращивания кристаллов.

Модификации (free growth)



Фиг. 5.1 Формы тиглей и лодочек, используемых при выращивании кристаллов методом Бриджмена — Стокбаргера и аналогичными методами.

Гидродинамика



Вращение затравки, размер тигля, тип расплава и др. определяют распределение температур и концентраций компонентов в квазистационарном режиме и, в конечном итоге, ростовую морфологию кристалла

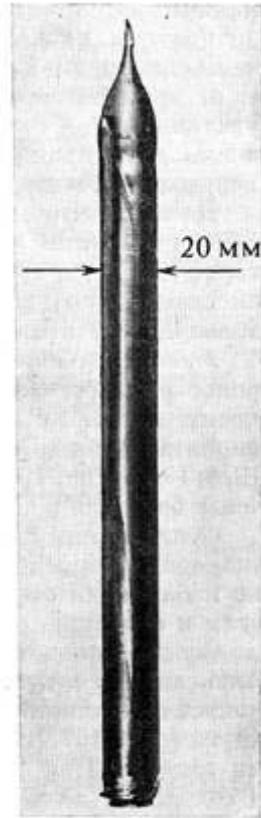
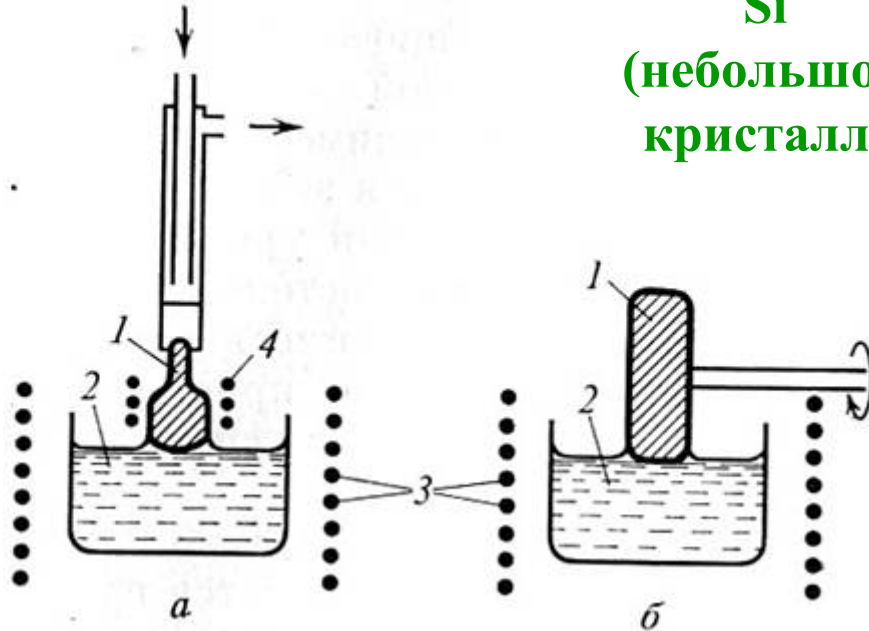
Промышленные кристаллы

Р и с. 194

Схемы аппаратов для выращивания монокристаллов в форме стержней (а) и дисков (б) методом Чохральского

1 — растущий кристалл,
2 — расплав,
3 — нагреватель,
4 — дополнительный нагреватель.

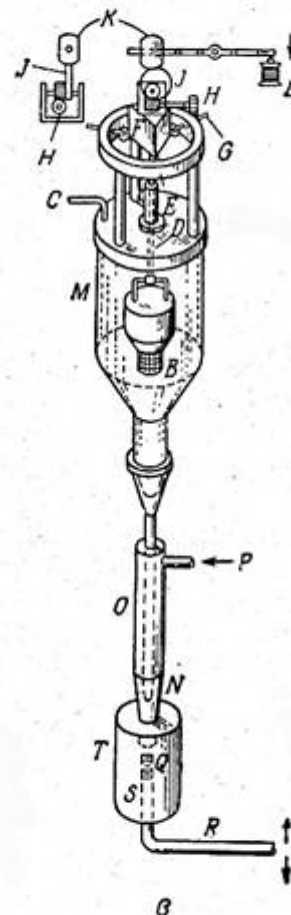
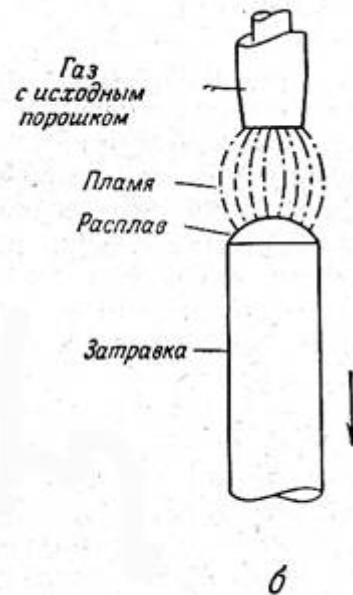
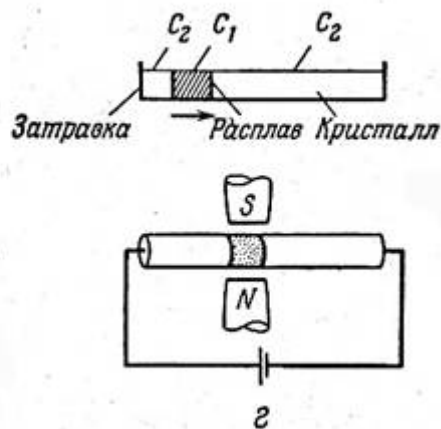
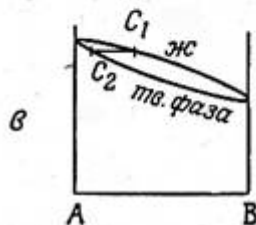
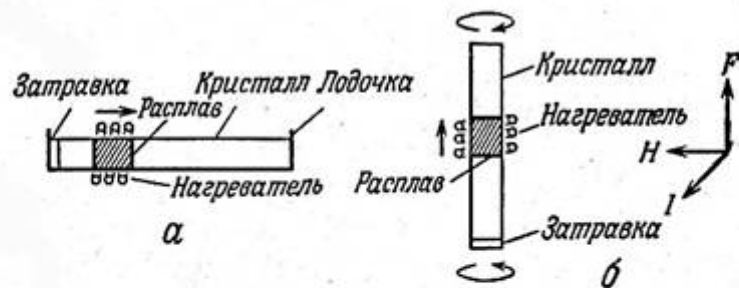
Стрелками показан поток воды или холодного газа и вращение кристалла



Р и с. 196
Монокристалл кремния, выращенный методом Чохральского

Метод Чохральского – один из наиболее популярных методов получения монокристаллов полупроводников (и других фаз).

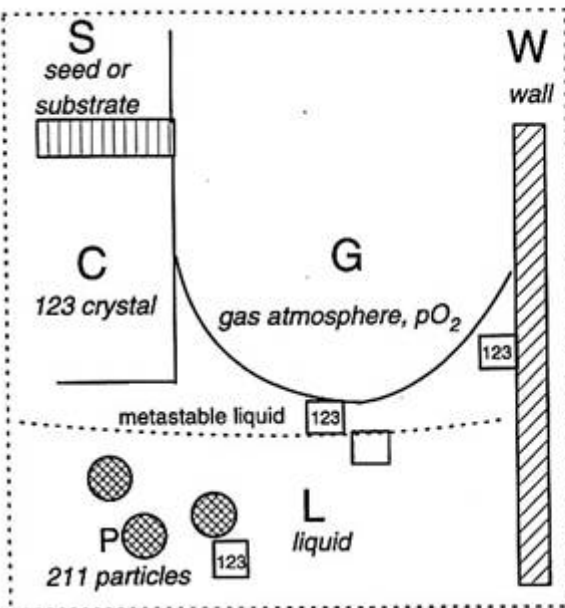
Модификации (constrained growth)



Фиг. 5.18. Конфигурации, используемые в зонной плавке.

Фиг. 5.21. Бестигельные варианты метода Вернейля.

Методы роста (границы раздела)



Peritectic reaction: $P+L+G = C$

Interfaces:

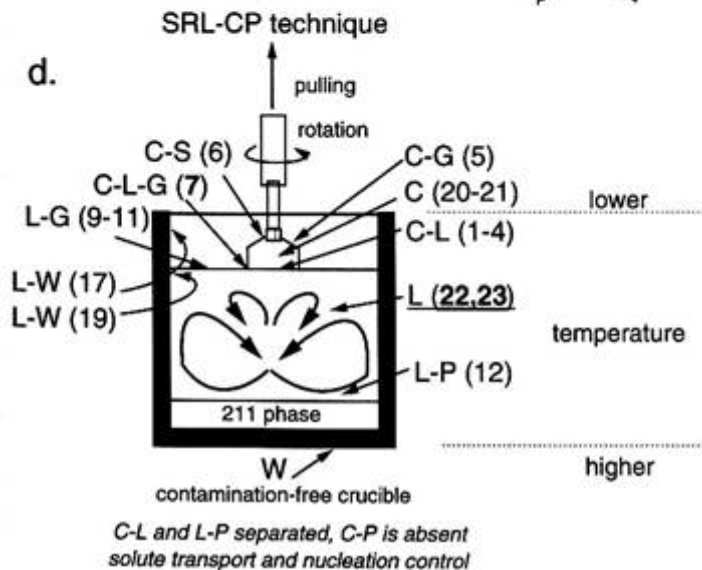
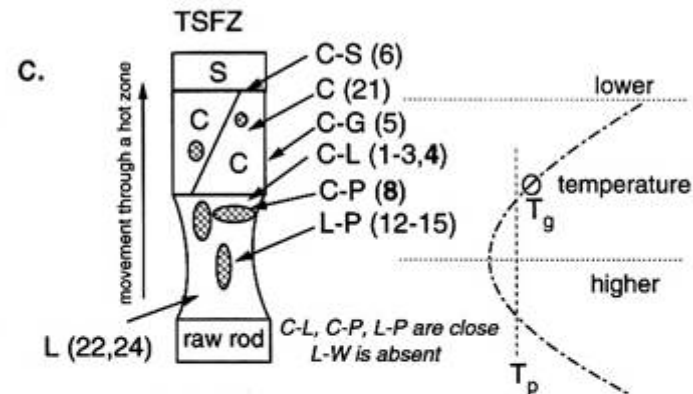
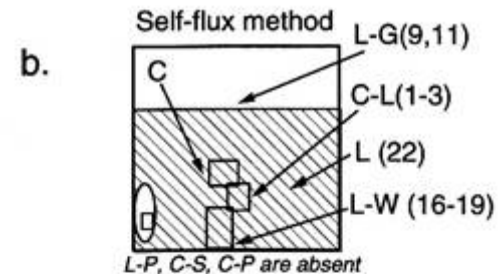
- C-L** -thermal diffusion of latent heat (1)
-solute diffusion/boundary layer (2)
-interface kinetics (3)
-interface stability of 123 (4)
- C-G** -oxygenation, tetra-ortho transition (5)
- C-S** -lattice misfit, dislocations and polycrystallinity propagation from seed (6)
- C-L-G** -supersaturation redistribution (7)

(meniscus)

- C-P** -trapping/pushing phenomena (8)
- L-G** -oxygen absorption (9)
-flotation of solid particles (10)
-heat irradiation (11)
- L-P** -solute diffusion from 211 (12)
-nucleation of 211 (13)
-coarsening of 211 (14)
-nucleation of 123 (15)
- L-W** -contamination from crucible (16)
-creeping of liquid along the wall (17)
-permeability of liquid through the wall (18)
-heterogeneous nucleation on the wall (19)

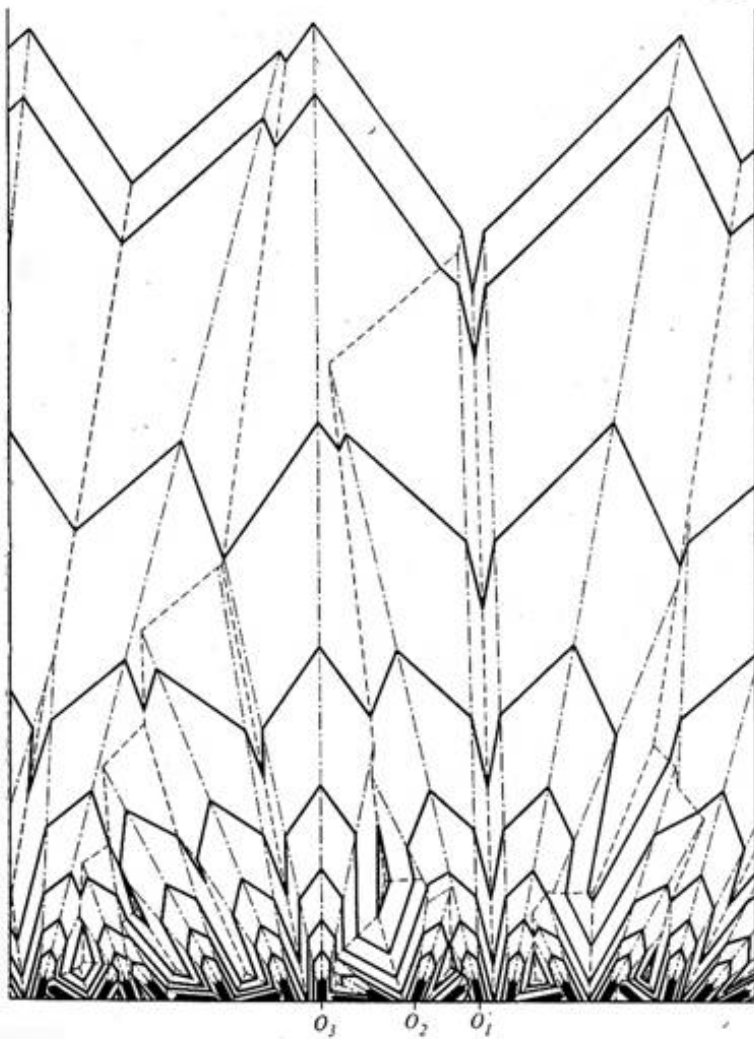
Transformations/transport:

- | C | L |
|---|---------------------------------|
| -solid state (spinodal-like) decomposition of solid solution (Nd123ss) (20) | -transport of solute and heat |
| -thermal expansion (21) | *by natural convection (22) |
| | *by forced convection (23) |
| | (*by Marangoni convection (24)) |



Альтернативная классификация
для перитектических /
многокомпонентных систем...

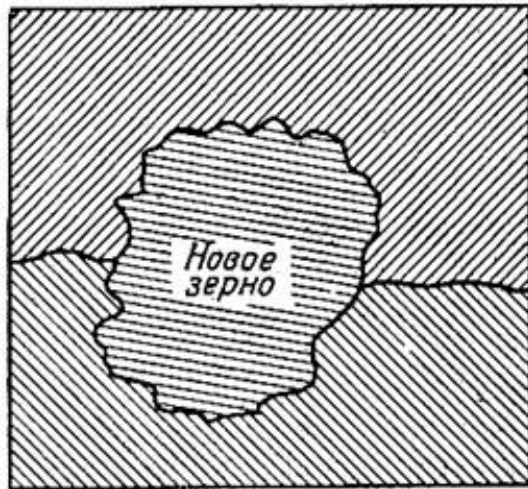
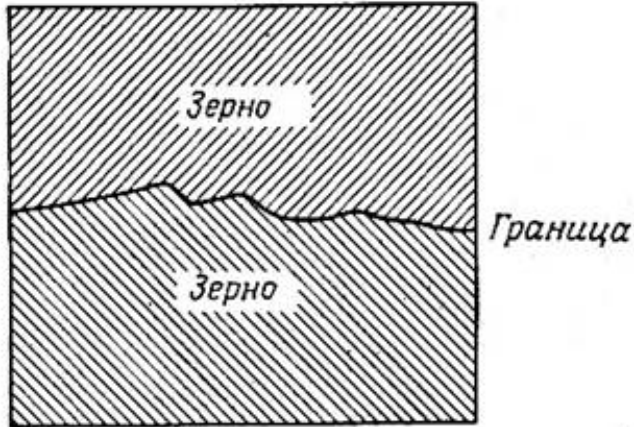
Массовая кристаллизация



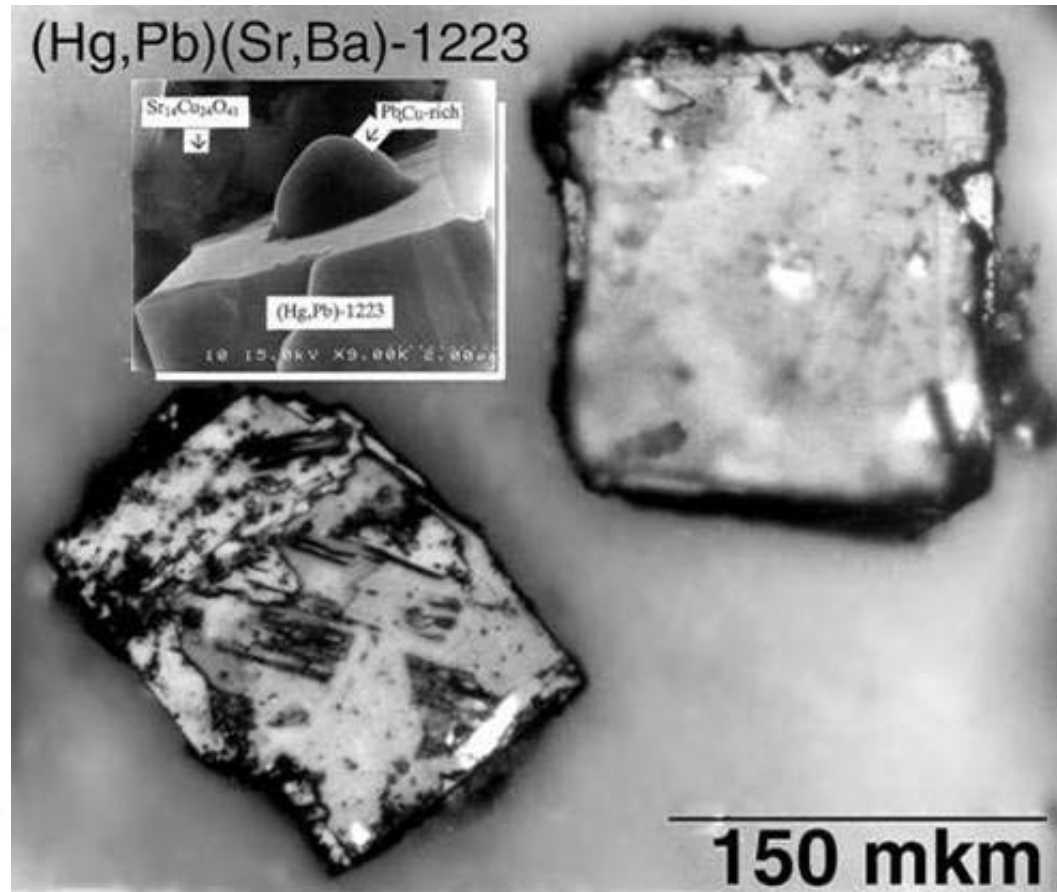
**«Селекция» («выживание»)
наиболее быстрых направлений
в ансамбле растущих кристаллитов
предопределяет направление развития
всего ансамбля (текстура)**

Р и с. 113
Последовательные стадии геометрического отбора кристаллов (схема Г. Г. Леммлейна)

Аномальный рост зерен

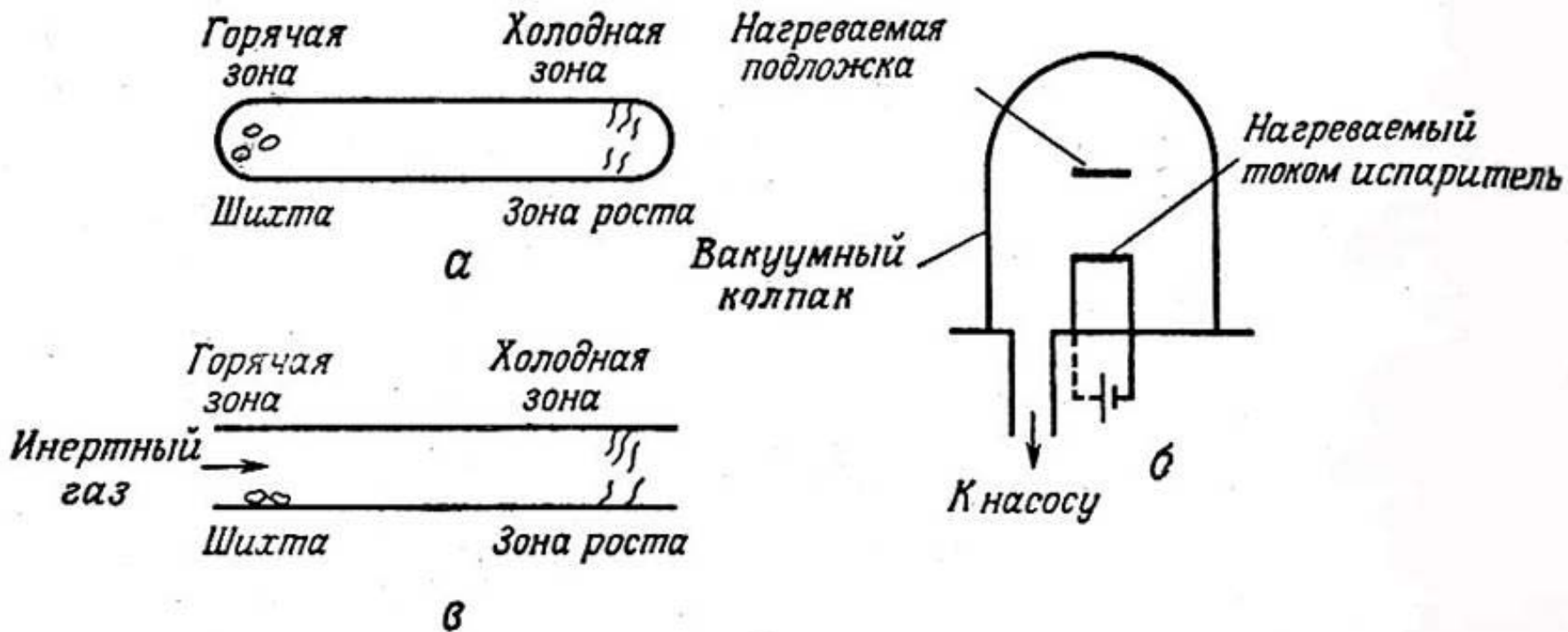


Фиг. 4.7. Схема образования зародыша на межзеренной границе.



Получение кристаллов (гигантских кристаллитов) ВТСП на границе раздела (двух разных) фаз (в ампуле, С.Р.Ли и др.)

Испарение-конденсация



Фиг. 6.1. Выращивание методом сублимации и конденсации.
а — метод замкнутой системы; б — вакуумное испарение; в — метод проточной системы.

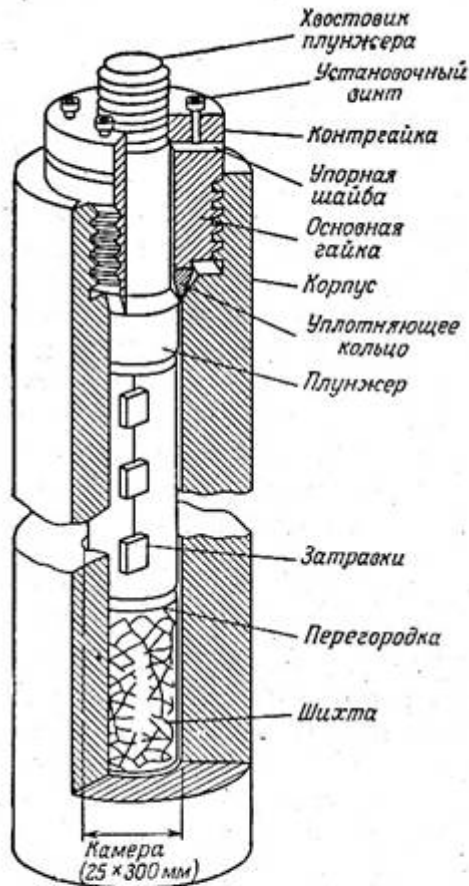
-метод объемной паровой фазы,
-газотранспортные реакции (+галогенидная очистка
тугоплавких веществ — Cr, Ti, Hf, V, Nb...)

Гидротермальный рост

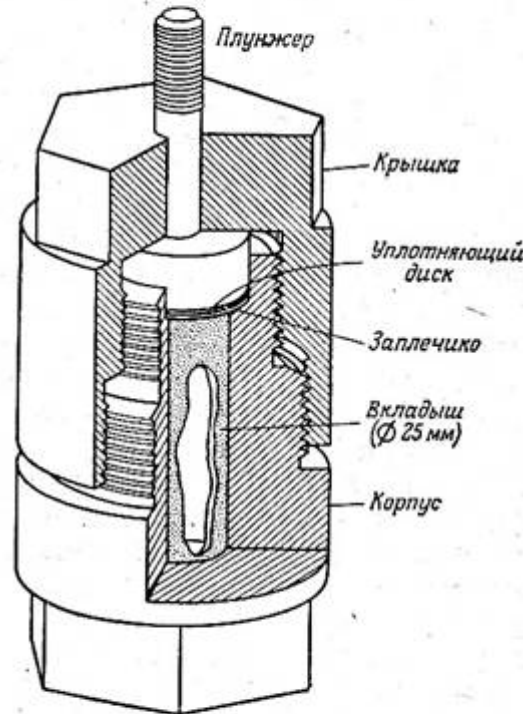
Выращивание
кристаллов пьезокварца –
Государственные премии
(ВНИИСИМС,
г. Александров)

Получение SiO_2 , Al_2O_3 ,
 CaCO_3 , ZnO , ZnS , CaMoO_4 ...

Минерализаторы: NaOH ,
 KCl

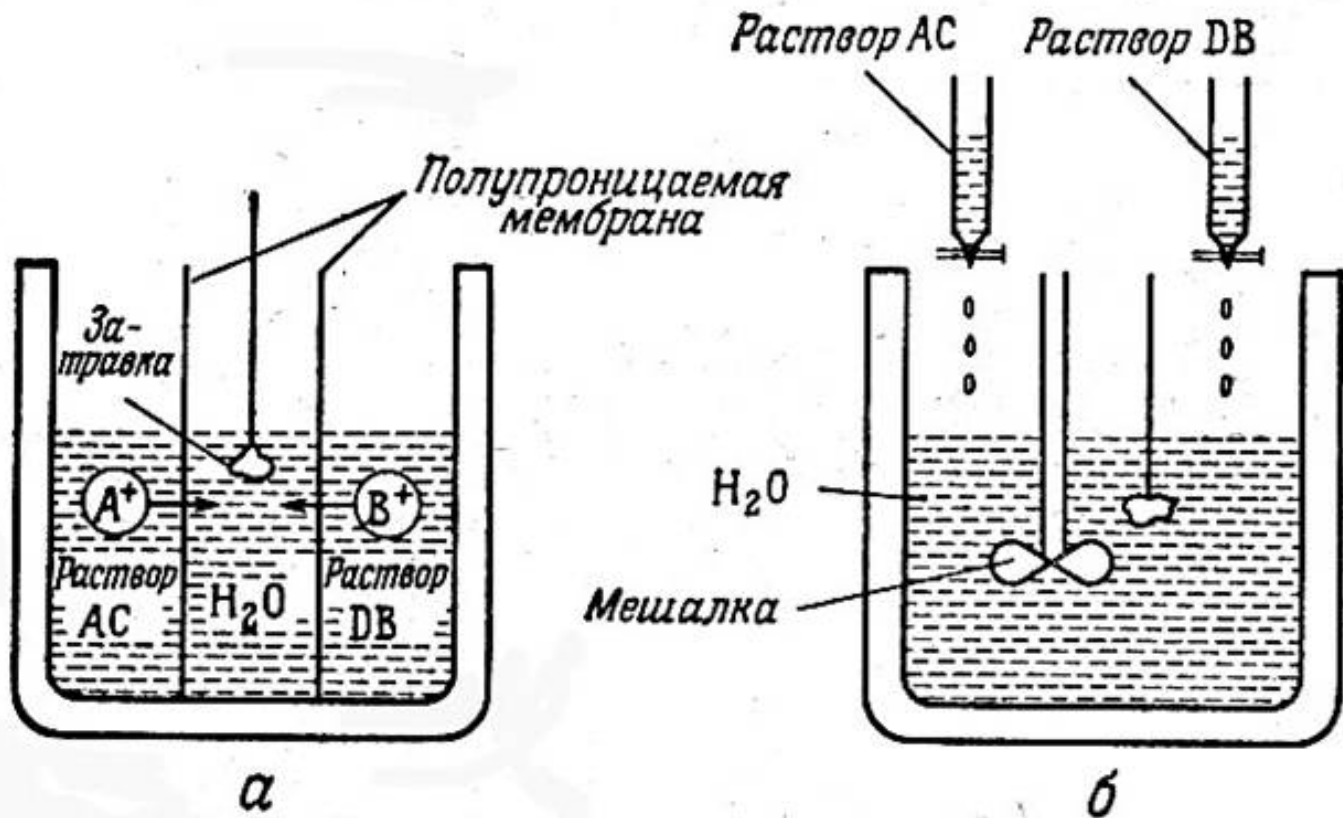


Фиг. 7.8. Модифицированный автоклав Бриджмена для выращивания кристаллов в гидротермальных условиях.



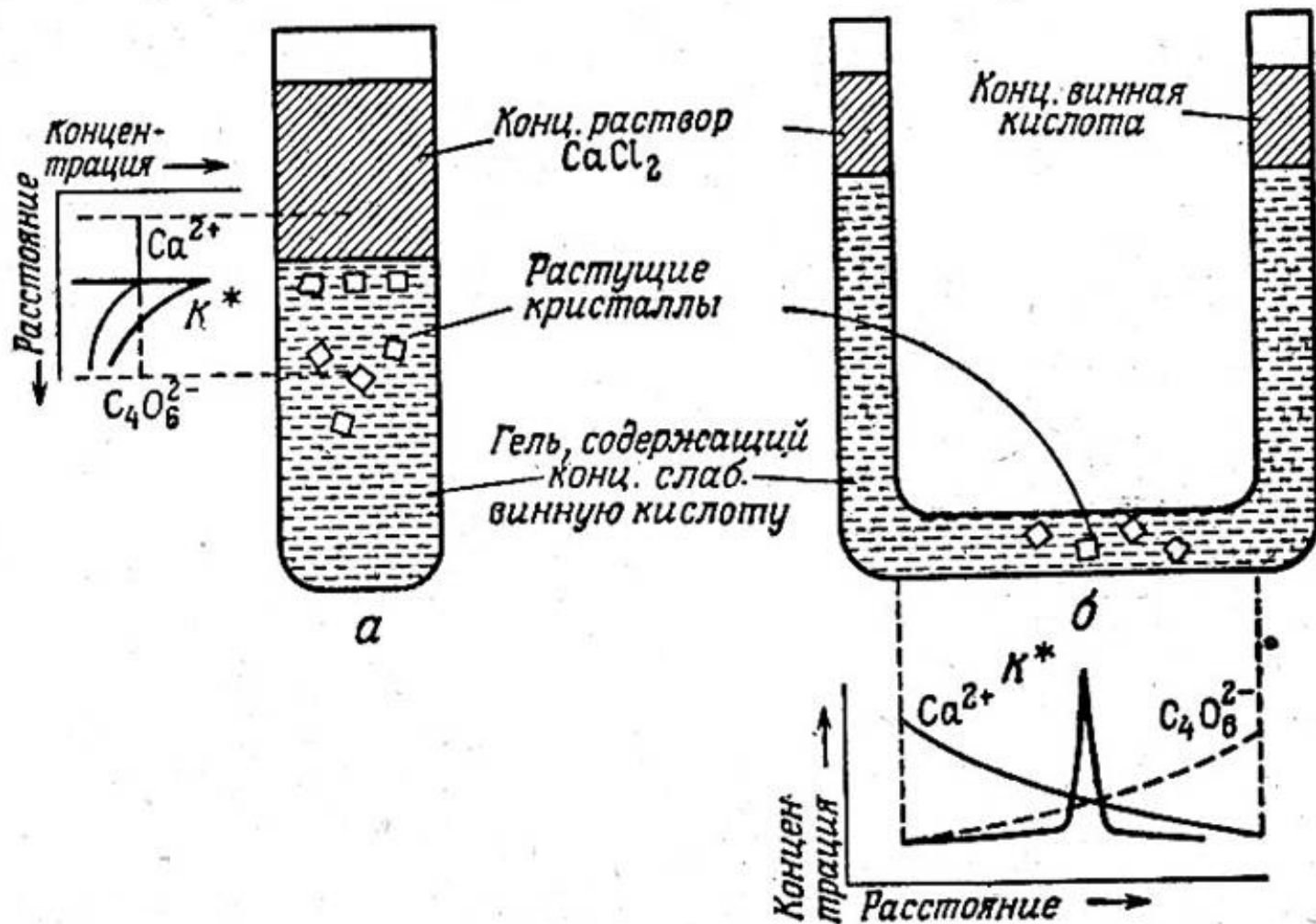
Фиг. 7.9. Автоклав Мори для выращивания кристаллов в гидротермальных условиях.

Рост при химических реакциях



Ф и г. 7.6. Выращивание кристаллов посредством химических реакций.

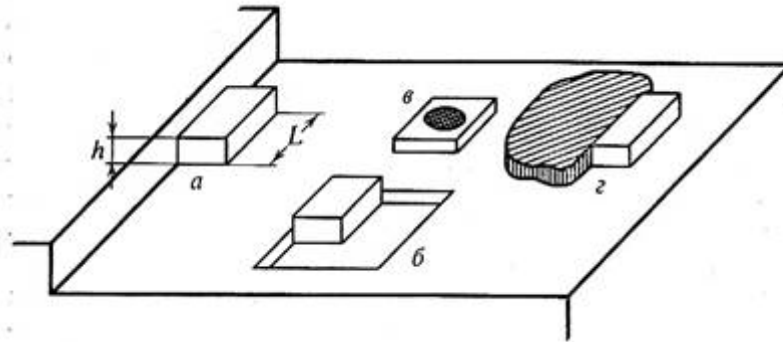
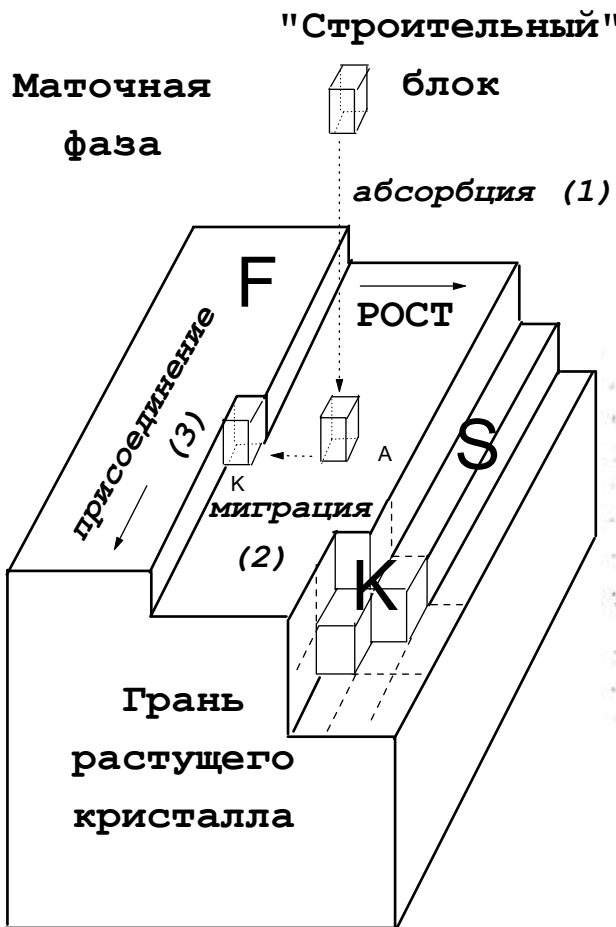
Рост в гелях



Ф и г. 7.7. Выращивание кристаллов в геле.

Механизм роста

(присоединение ростового вещества)



Р и с. 22
Различные возможности преимущественного зарождения на поверхности

- а — около макроступени;
- б — во входящем углу ямки элементарной глубины;
- в — вокруг примесной частицы или над ней;
- около примесной частицы

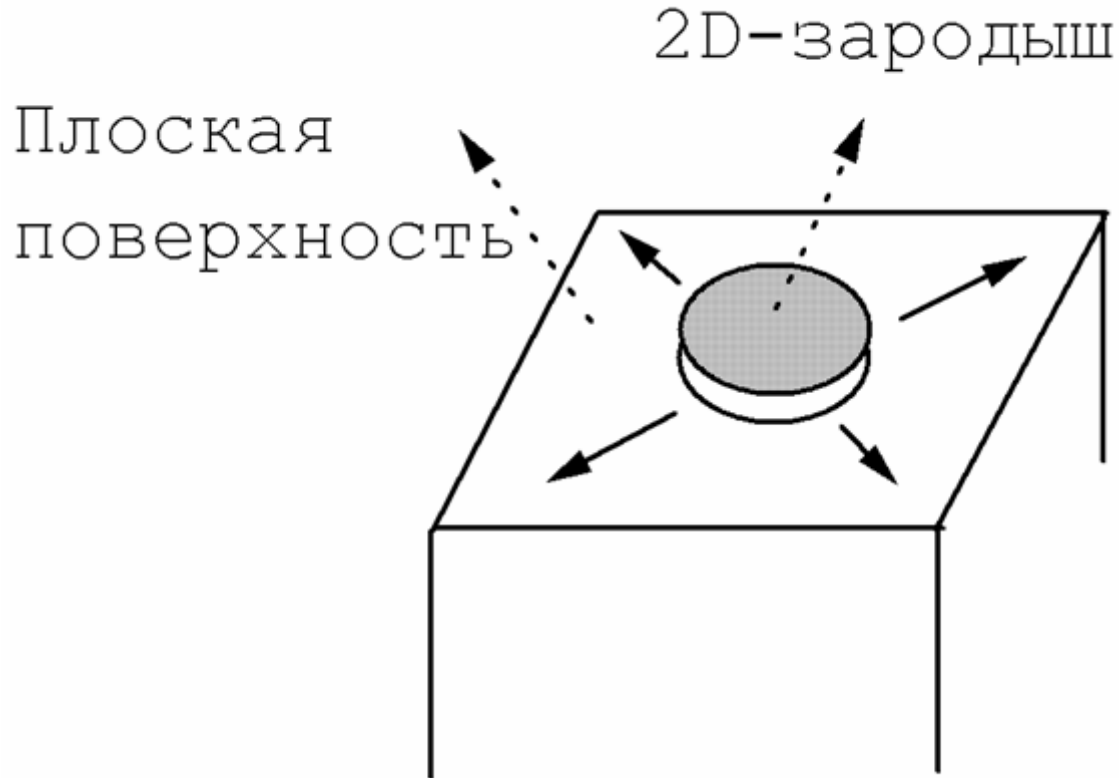
Модель Косселя-Странского (1927)

Насыщение «валентных» связей в местах присоединения частиц вещества из маточной фазы на поверхность растущего кристалла, дифференциация «мест присоединения» по критерию энергетической выгоды присоединения. Возможны 3 стадии роста: (1) адсорбция вещества поверхностью, (2) миграция по поверхности к месту присоединения и (3) присоединение, в результате чего происходит достройка текущего кристаллизующегося слоя.

Простейший вариант модели не конкретизирует природу связей и природу «строительных блоков», а также не учитывает влияние пространственных дефектов

Механизм роста

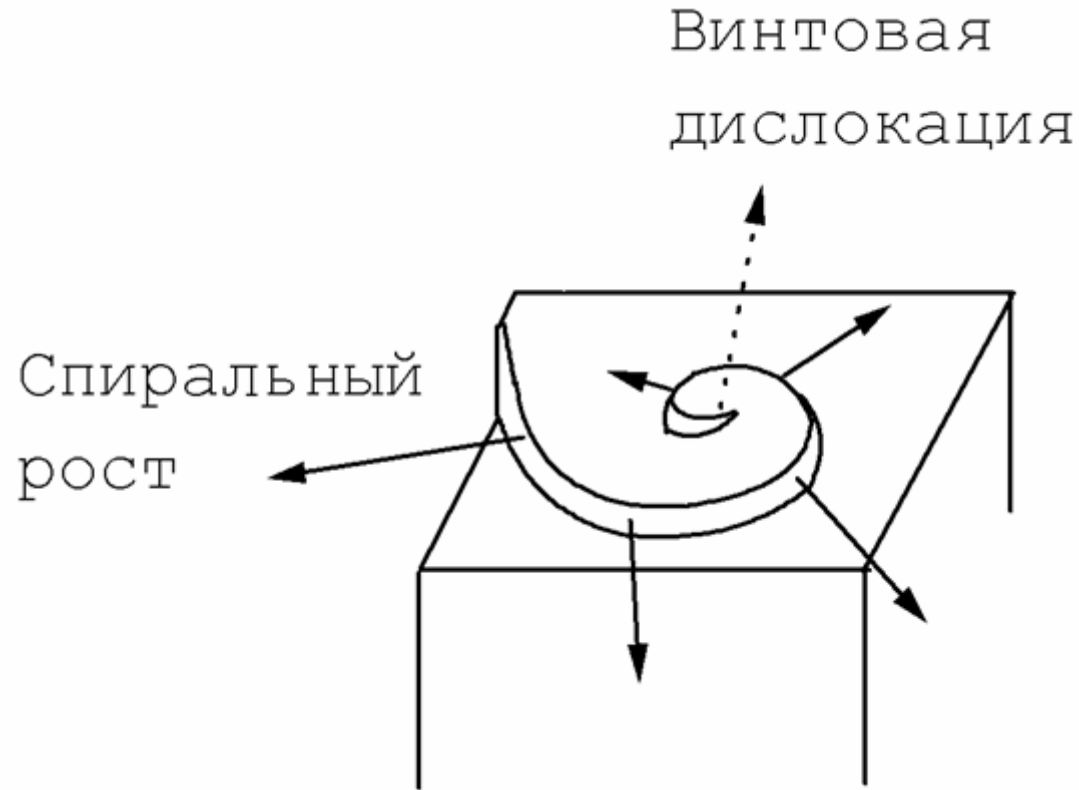
(островковый рост)



Рост **двумерных зародышей** (островковый рост)
Образование на поверхности кристалла двумерного зародыша и его рост (распространение) по поверхности независимо или одновременно с другими растущими двумерными зародышами

Энергия активации процесса достаточно высока и обычно этот процесс не является доминирующим в росте монокристаллов

Механизм роста (винтовые дислокации)

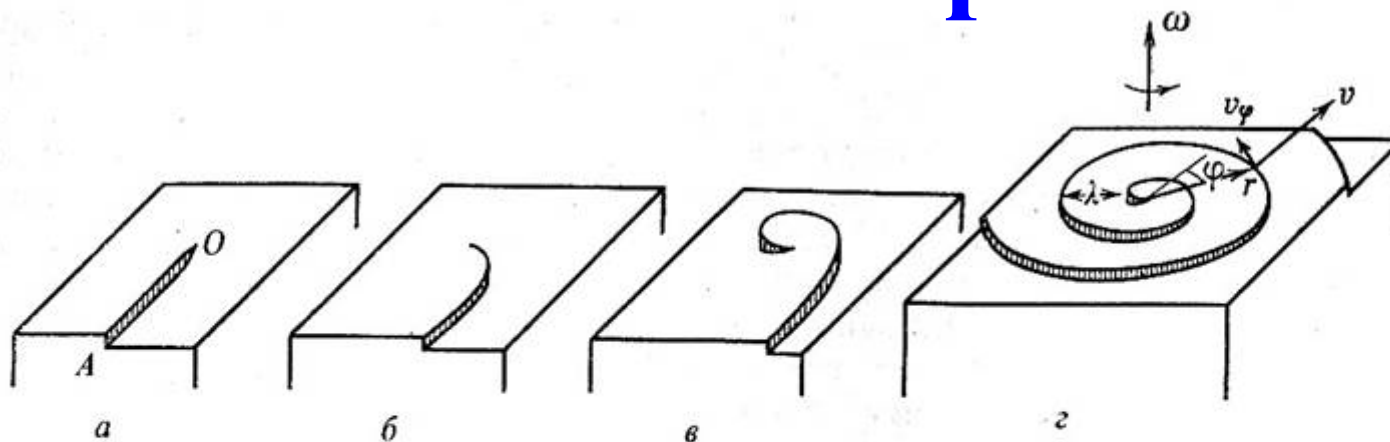


Спиральный рост (винтовые дислокации, как генераторы кристаллизующихся слоев, Бартон, Франк, Кабрера, 1949)

Является одним из наиболее распространенных и наблюдаемых механизмов роста.

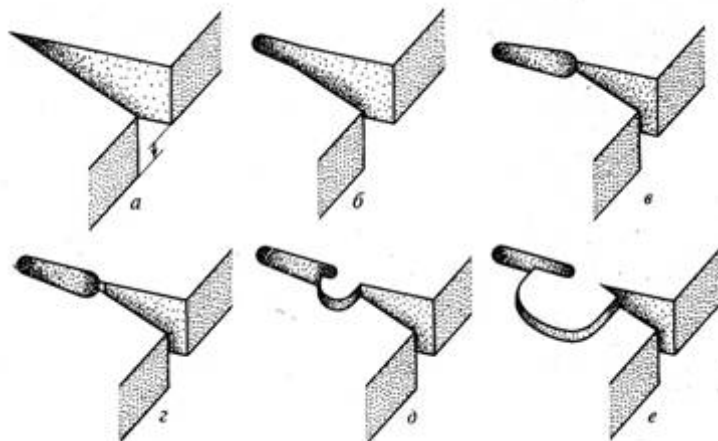
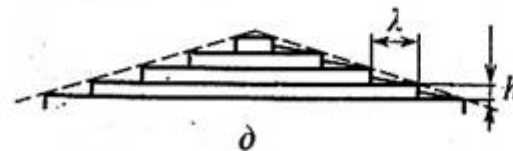
Математическое описание системы взаимодействующих спиралей достаточно сложно и зависит от взаимного расположения, энергии, вектора Бюргерса винтовых дислокаций.

Развитие спиралей



Р и с. 43

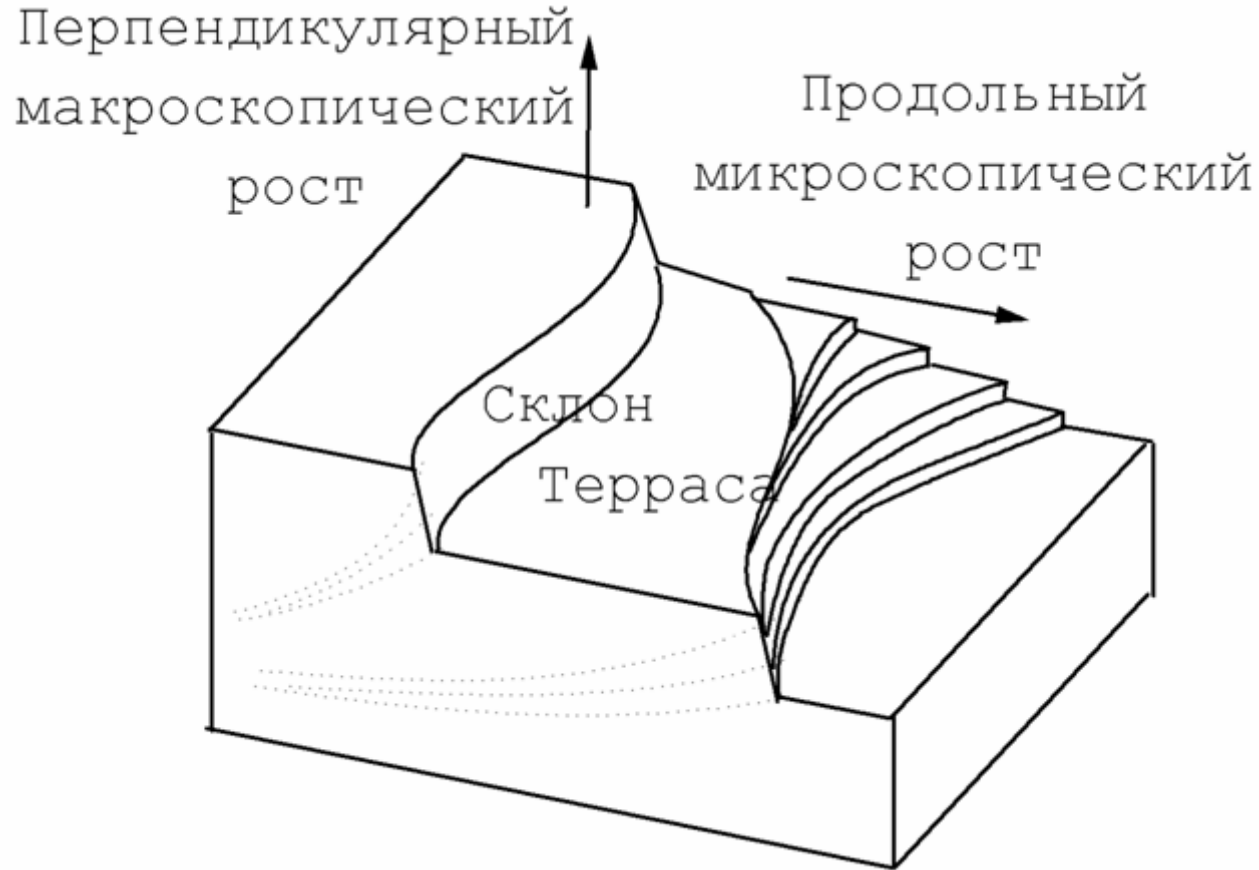
Последовательные стадии образования ступени вокруг точки выхода на поверхность кристалла винтовой дислокации



Развитие спиралей роста вокруг дефектов – винтовых дислокаций и трещин. Полигонизация спиралей зависит от пересыщения и индекса грани.

Механизм роста

(послойный рост)



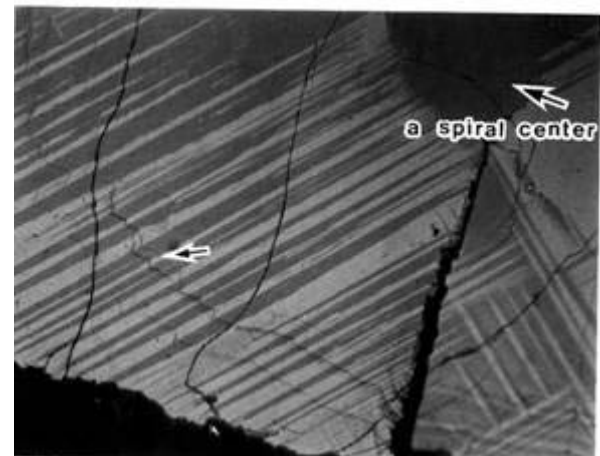
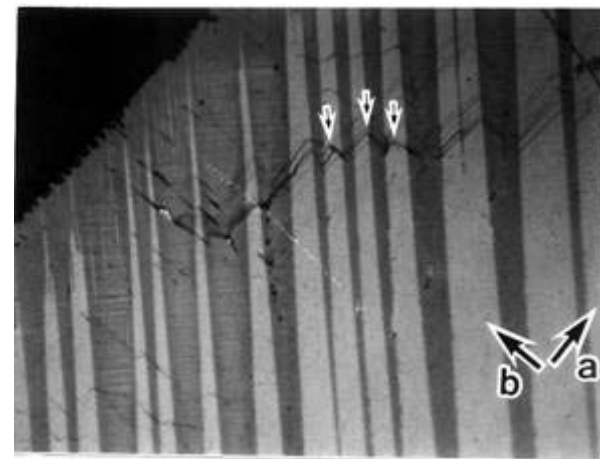
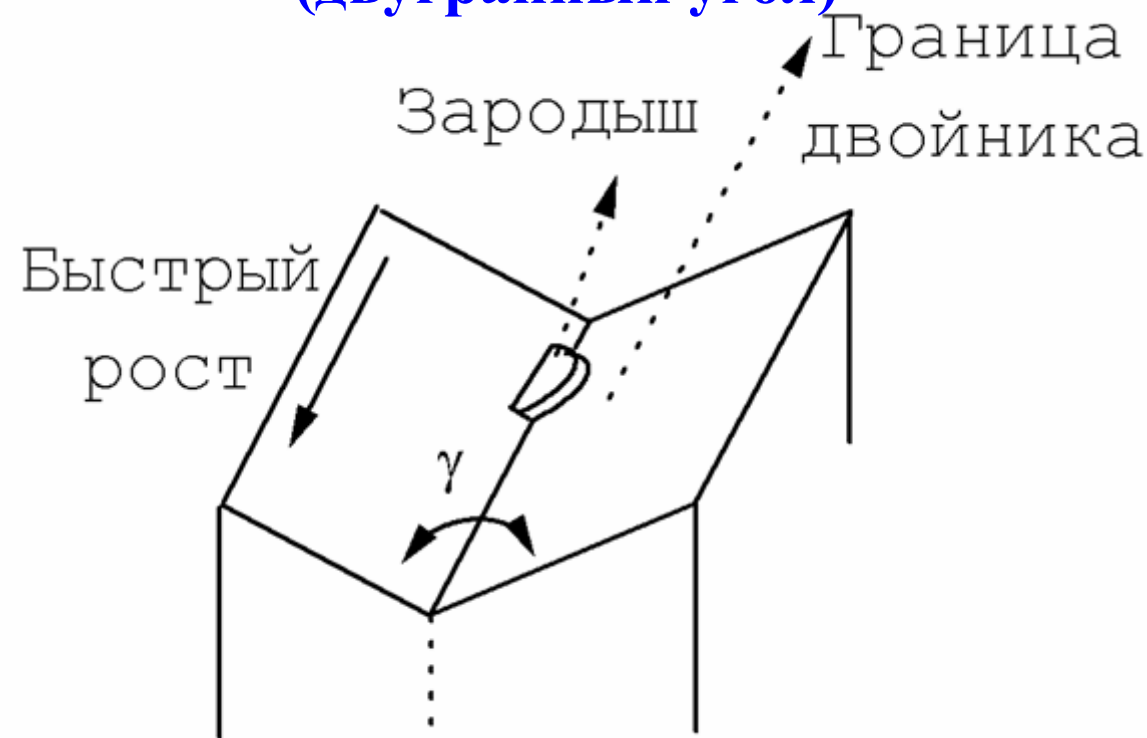
Послойный рост (движение фронта кристаллизации в виде «террас», параллельных поверхности кристалла)

Часто происходит образование визуально наблюдаемых макротеррас из-за взаимодействия элементарных кристаллизующих слоев

Не реализуется в ряде случаев, особенно при наличии выходов на поверхность винтовых дислокаций.

Механизм роста

(двугранный угол)



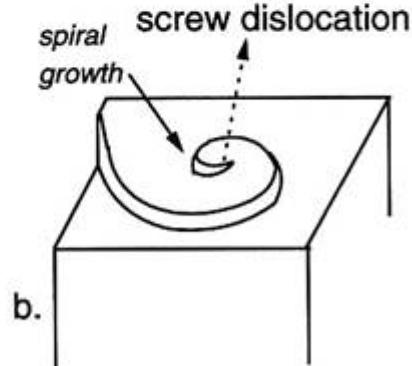
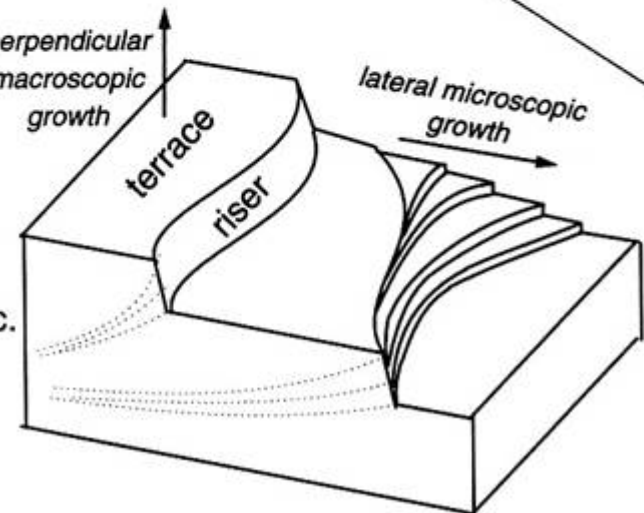
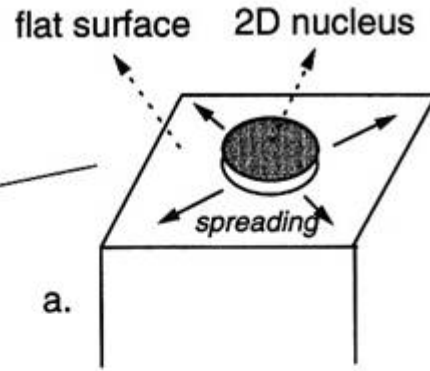
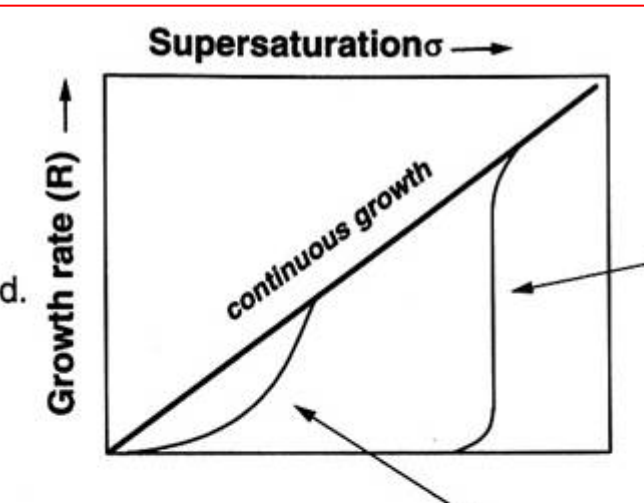
Ренуклеация на дефектах типа двойниковой плоскости («двугранного угла»)

Двумерное зародышеобразование или более интенсивное движение фронта кристаллизации наблюдается из-за снижения энергии активации процесса в районе протяженного дефекта

Редко встречающийся механизм. Ренуклеация не может происходить в системах, где невозможно двойникование, ренуклеация иногда наблюдается при определенном типе взаимодействия близко расположенных взаимодействующих дислокаций

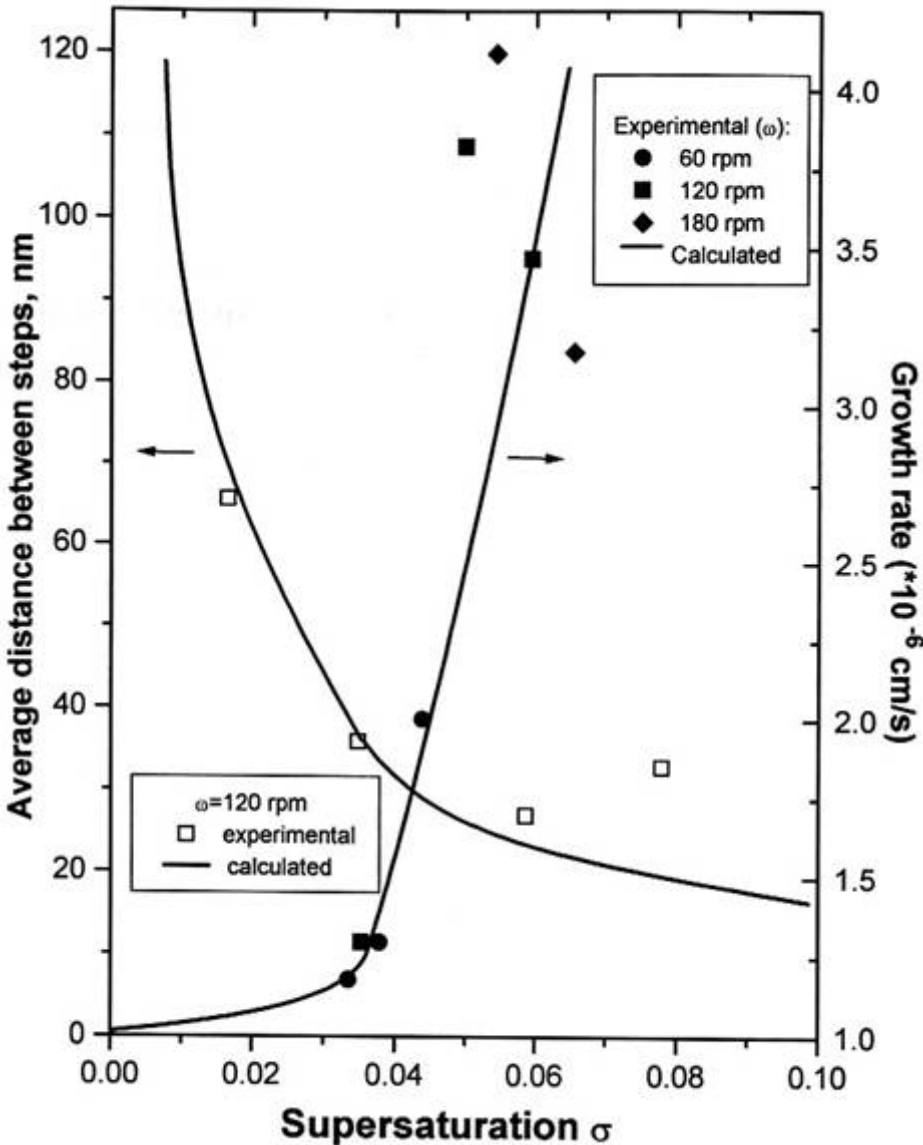
Механизм роста

(зависимость от пересыщения)

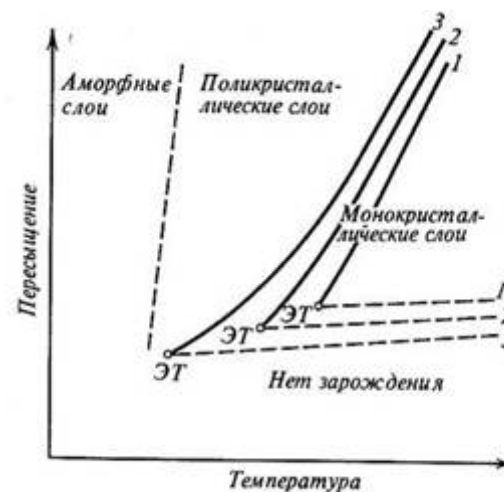


Механизм роста грани в
существенной степени
зависит от степени
отклонения системы от
равновесия (пересыщения).

Скорость роста

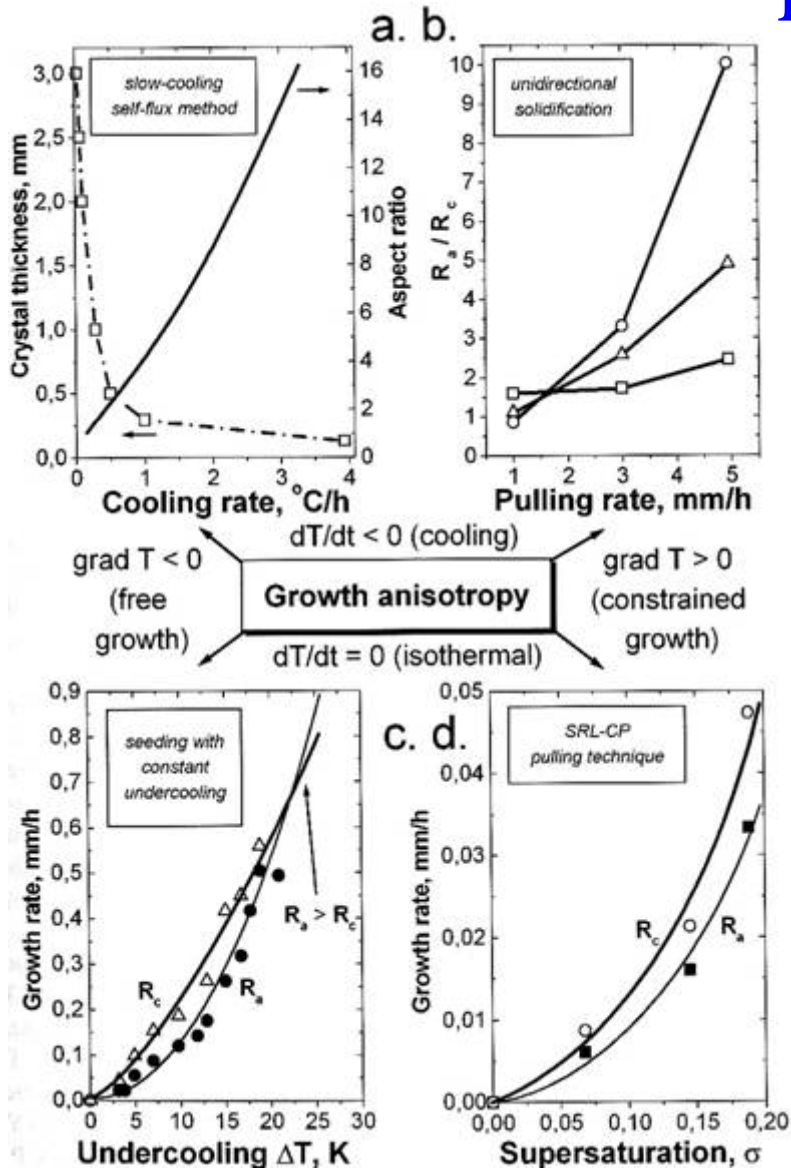


- Скорость роста в пределах одного и того же механизма зависит от пересыщения (описывается определенными модельными / приближенными зависимостями)
- Повышение пересыщения может привести к смене механизма



Р и с. 118
Области пересыщений и температур, при которых получают слои с различными структурными характеристиками
ЭТ — температура эвтексии. Сплошные кривые 1—3, разграничивающие области роста поликристаллических и монокристаллических слоев, и штриховые линии 1—3, разграничивающие область роста монокристаллических слоев и область, где зарождение отсутствует, отвечают различной чистоте среды и (или) подложки. Чистота повышается от 1 к 3

Анизотропия роста



Наблюдаемая анизотропия роста

зависит от:

- пересыщения/переохлаждения,
- метода кристаллизации...

определяет:

- форму кристалла...

определяется:

- элементарными механизмами роста отдельных граней кристалла и их собственными зависимостями от пересыщения.

(Не)стабильность плоского фронта

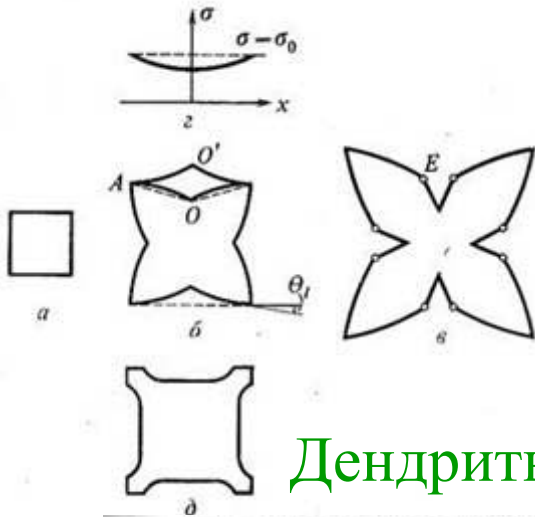


Рис. 79
Последовательные стадии (а—с) развития скелетного кристалла из кристаллического многогранника

Скелетный рост обусловлен непостоянством пересыщения вдоль граней (с), σ_c — критическое пересыщение для образования двумерных зародышей на грани; δ — профиль поверхности при образовании кинематических волн плотности ступеней около вершин и ребер многогранника

Дендриты

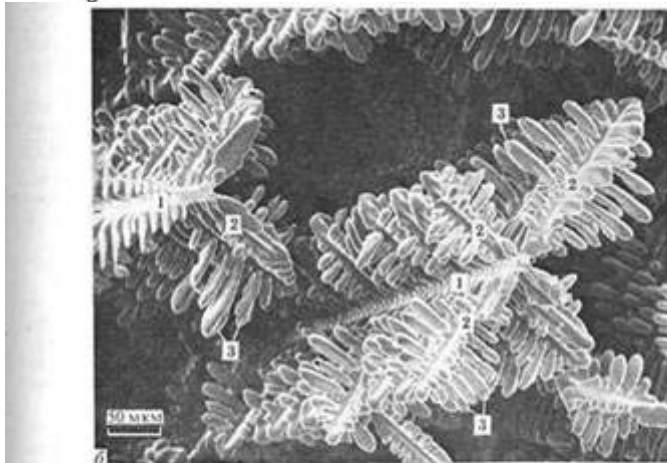


Рис. 77
Дендритные кристаллы
а — NH_4Cl в водном растворе. Оптический микроскоп, увеличение около $\times 200$ (фото М. О. Кляйн);
б — Co в сплаве $\text{Co} - \text{Cu}$ — Cu . Фотография в растровом (сканирующем) электронном микроскопе с образца, полученного электролитическим удалением материала матрицы сплава травлением (Н. Glasgow, W. Kurz, см. (Glasgow, Kurz, 1979)).
Цифрами 1, 2 и 3 обозначены дендритные ветви соответствующего порядка. Первыми главных стволов (ветвей первого порядка) на рис. б срезами при шлифовке; на рис. а направление их роста показано стрелкой

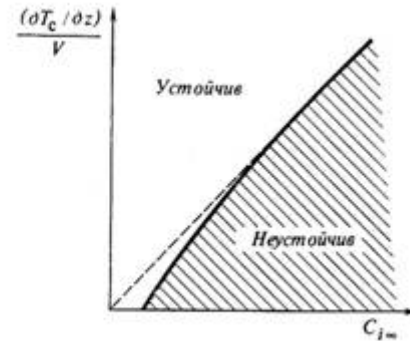


Рис. 84
Области значений градиента температуры в расплаве, у фронта роста $\partial T_c / \partial z$, скорости роста V и концентрации примеси $C_{i\infty}$, где устойчив плоский фронт роста
Штриховая линия — критерий без учета поверхностной энергии, сплошная — с учетом последней

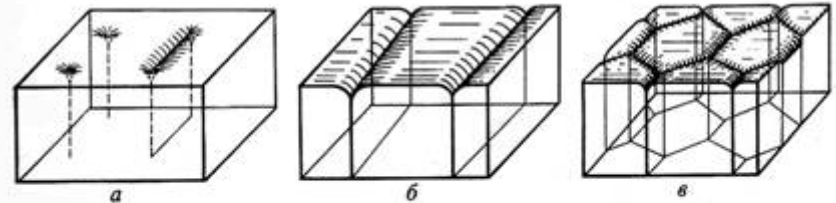
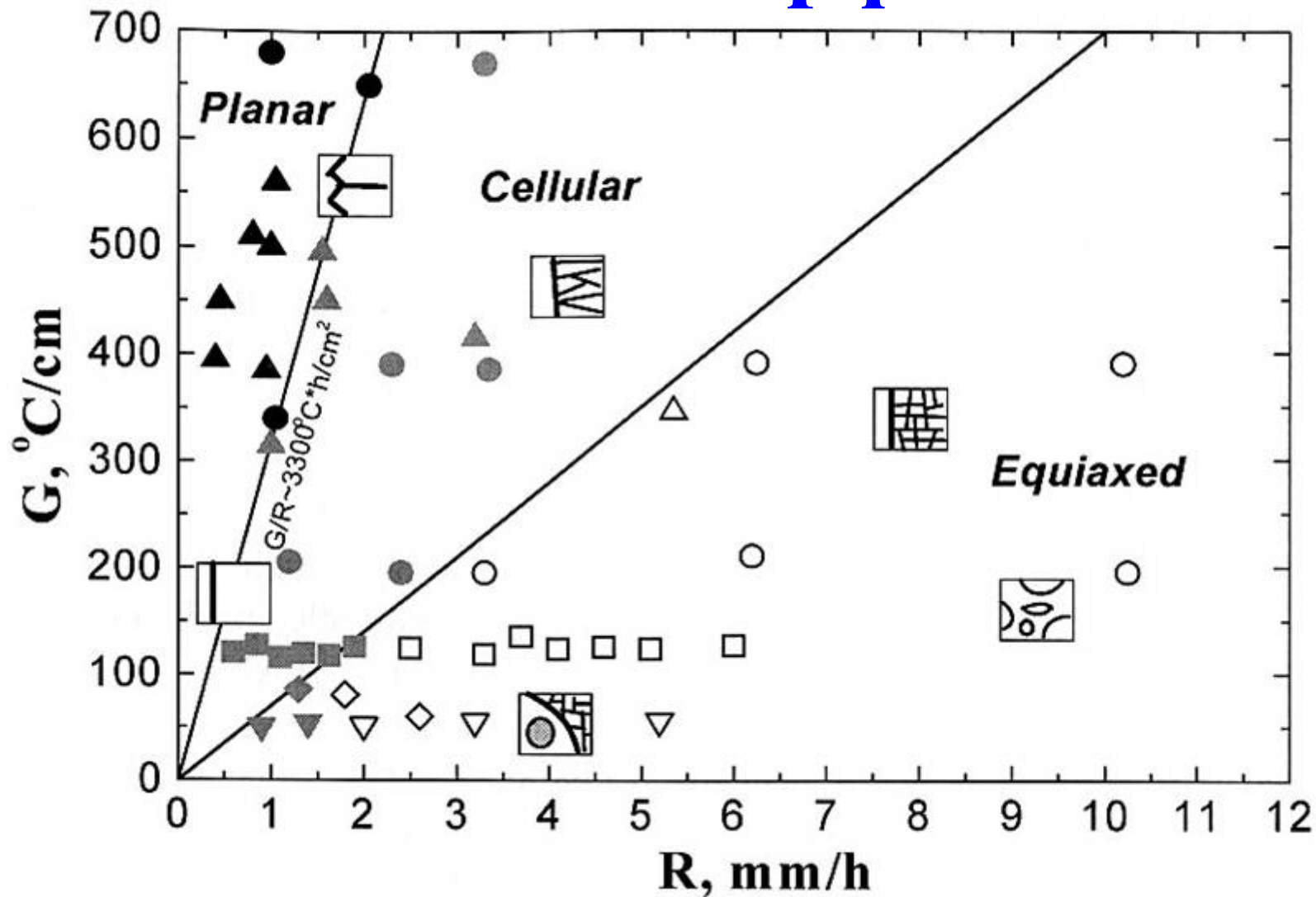


Рис. 85
Схематическое изображение последовательности структур, возникающих при потере устойчивости плоским фронтом роста
а — отдельные ямки на поверхности и нити в объеме,
б — линейчатая (пластинчатая) структура,
в — игольчатая («карандашная») структура

Конкуренция за питательную среду — неровности поверхности увеличиваются в размере, если градиент температуры или (и) концентрации перед фронтом кристаллизации достаточно велик (концентрационное переохлаждение-пересыщение)

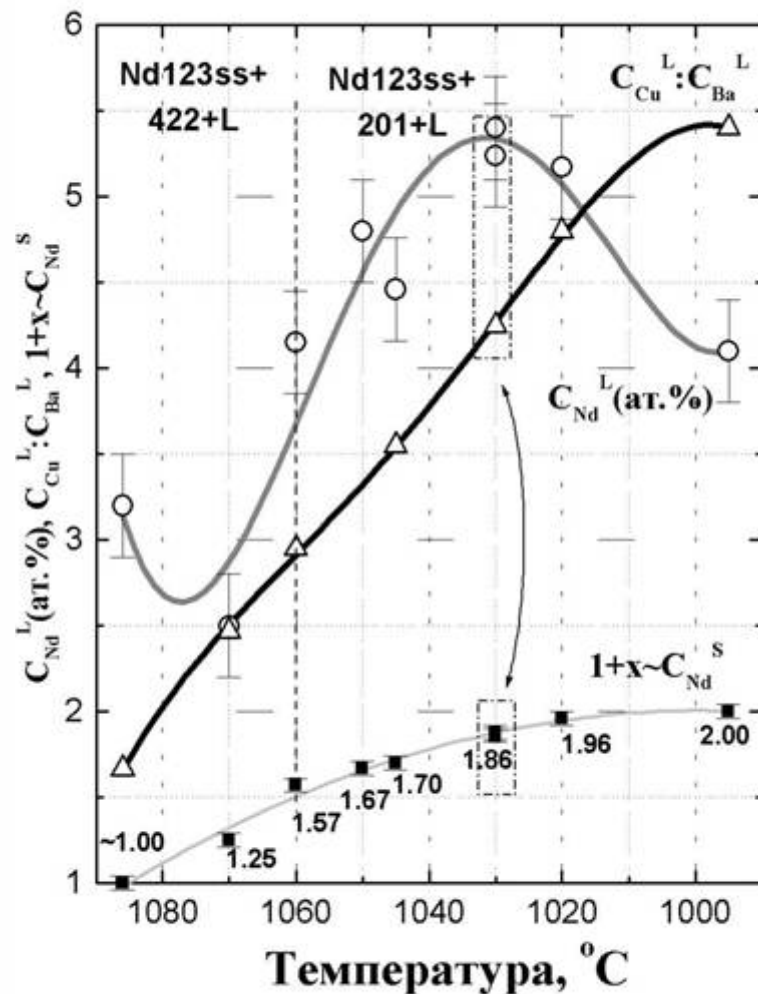
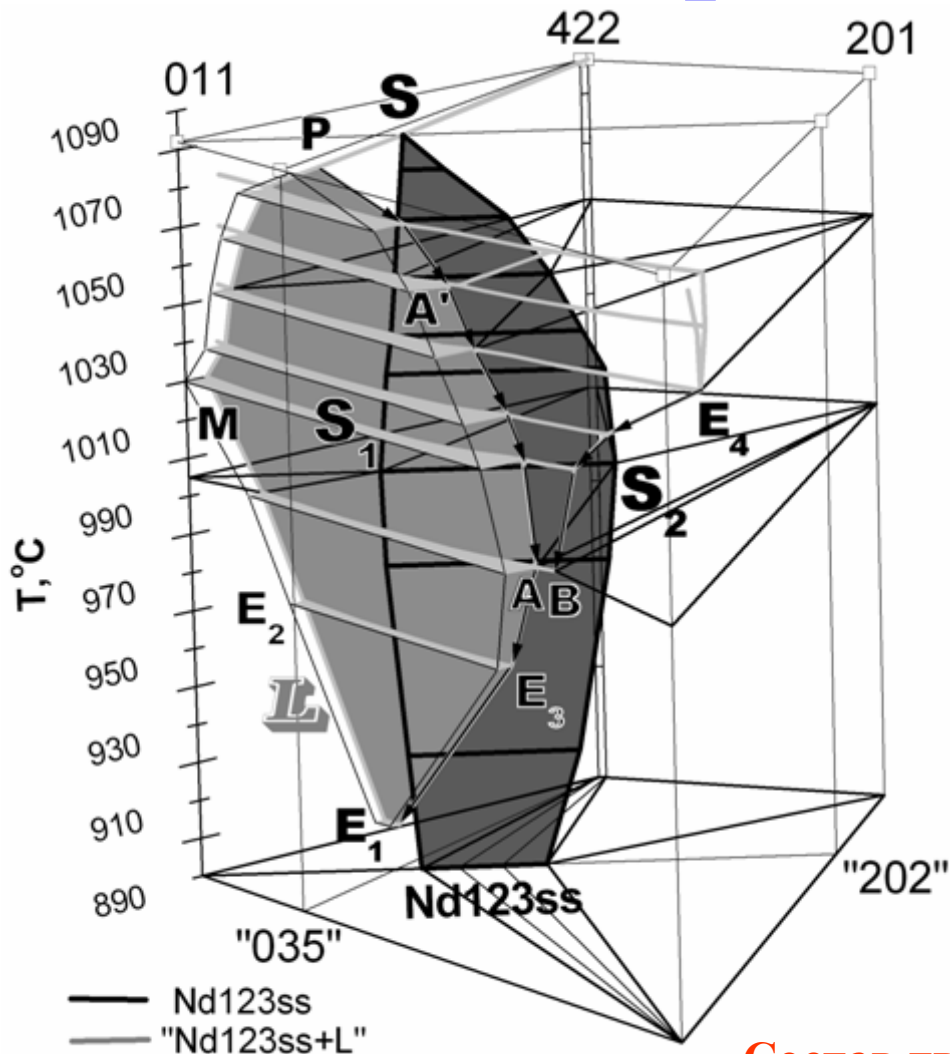
Изменение морфологии



Кристаллизация Y123 ВТСП фазы методом зонной плавки

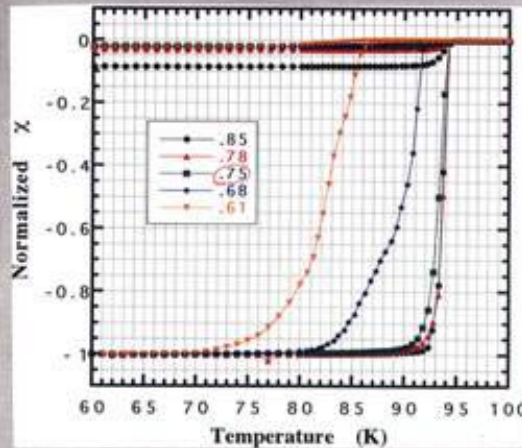
Лекция 6. Пленки

Контроль состава



Состав твердой фазы определяется при заданных температуре и pO_2 составом расплава

Свойства Nd123-213



x=0 (air)
X.Yao et al., Jpn.J.Appl.Phys., 36 (1997) L400

0.75-0.6

0.17-0.18 Ba/Cu ratio
in melt
Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O₇

"123"

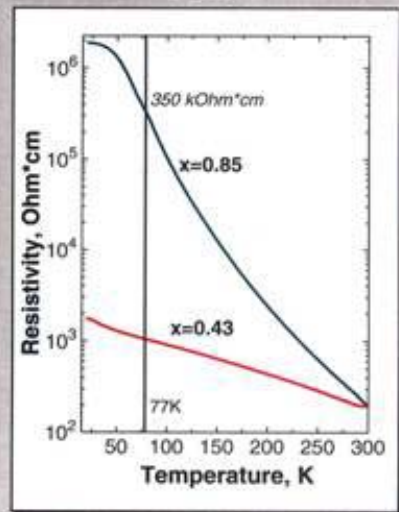
"336"

"213"



x=0.8 (air)

E.Goodilin et al., Physica C, 289 (1997) 37



Сверхпроводник NdBa₂Cu₃O₇

*Рост модифицированным
методом Чохральского*

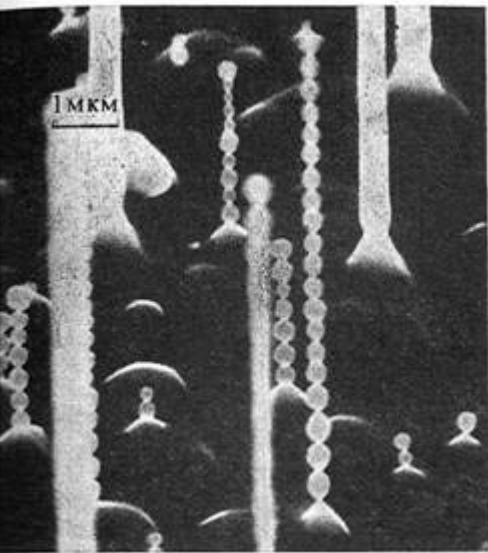
Диэлектрик Nd₂BaCu₃O_{7.3}

**Пленка + Подложка:
одна и та же система**

Вискеры («усы»)

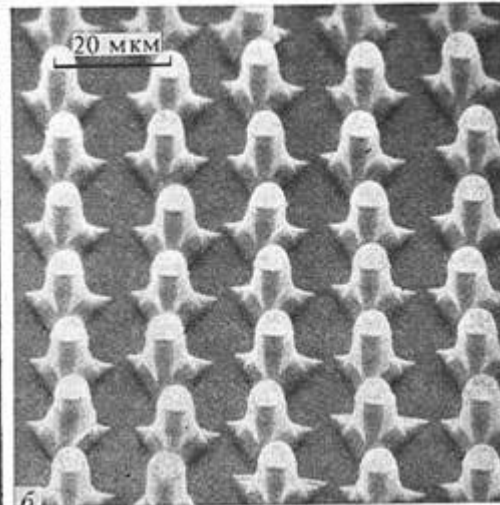
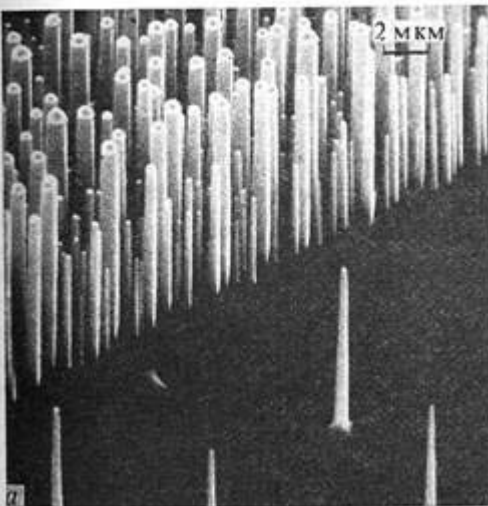
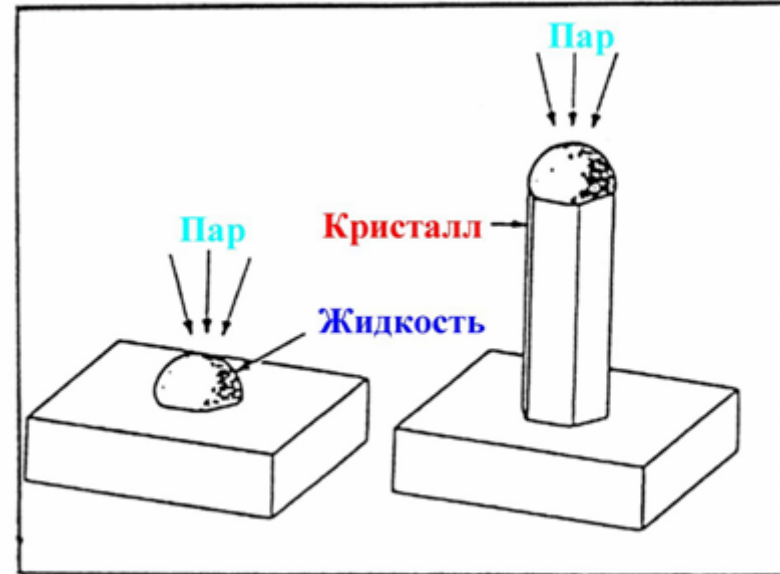
- Классические примеры:
 - Металлические бездислокационные нити
 - Алмазные усы
 - Si / Au
- Особые свойства и применение вискеро́в:
 - Фундаментальные исследования структуры,
 - Исследования механизмов роста,
 - Рекордные механические свойства,
 - Высокая анизотропия,
 - Армирующие волокна,
 - Ориентированные / упорядоченные на поверхности системы.

Рост вискеров (Si/Au, ...)



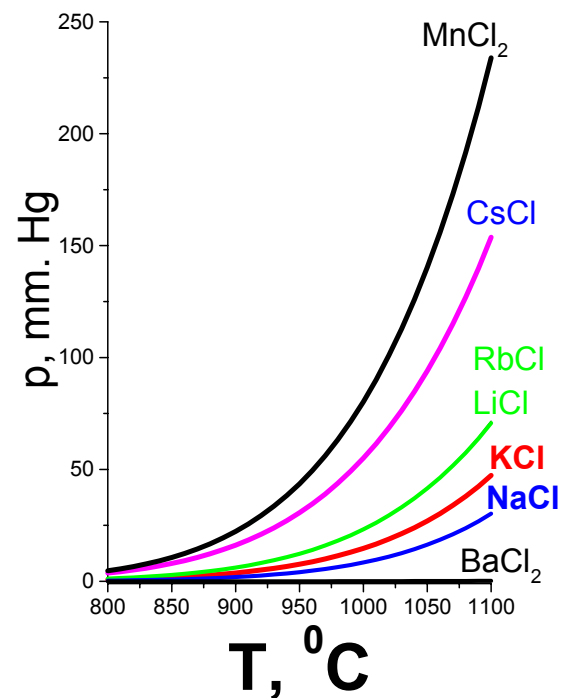
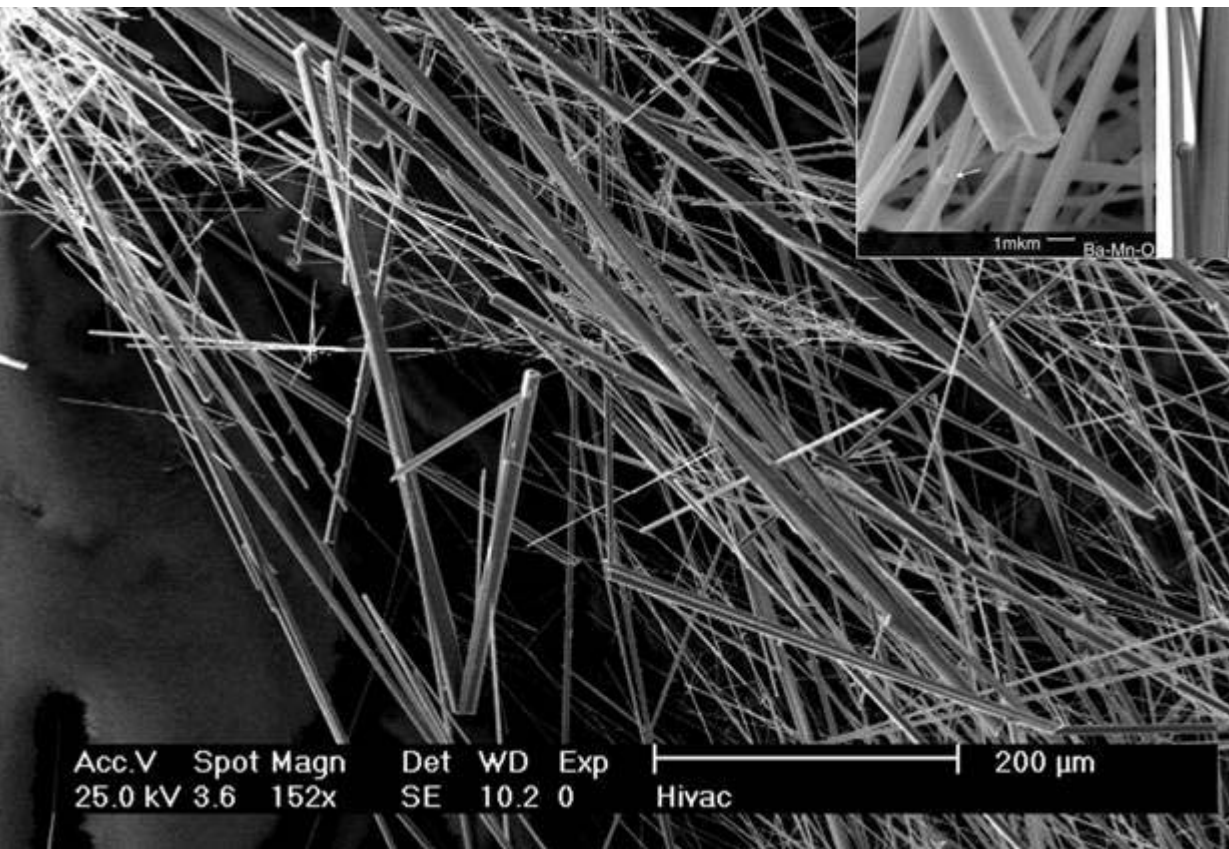
Р и с. 139
Периодическая неустойчивость формы нитевидных кристаллов Si
Снимок получен в растровом электронном микроскопе (Гиваргизов, 1977)

Р и с. 140
Типичный пример системы одинаково ориентированных нитевидных кристаллов Si (а) и регулярная система нитевидных кристаллов Si (б)
Снимок получен в растровом электронном микроскопе (Гиваргизов, 1977)



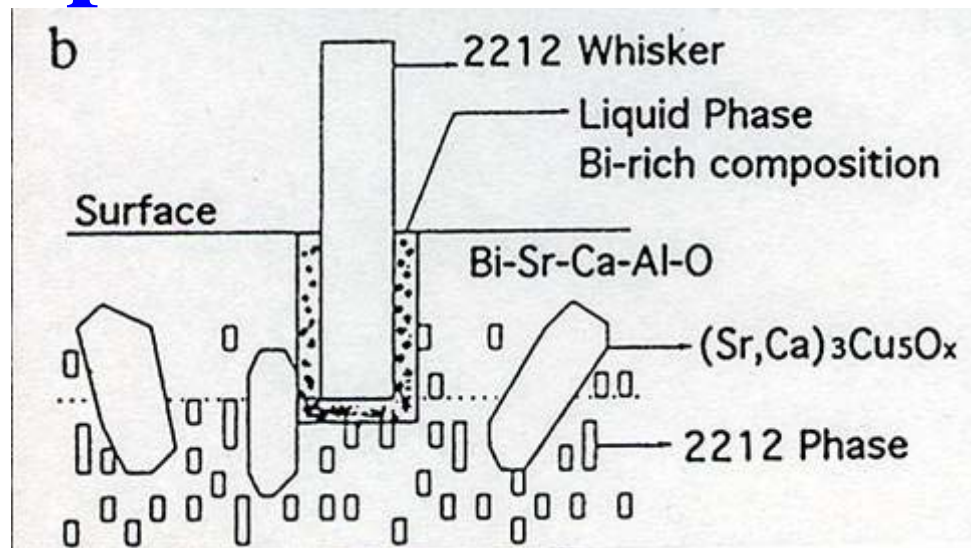
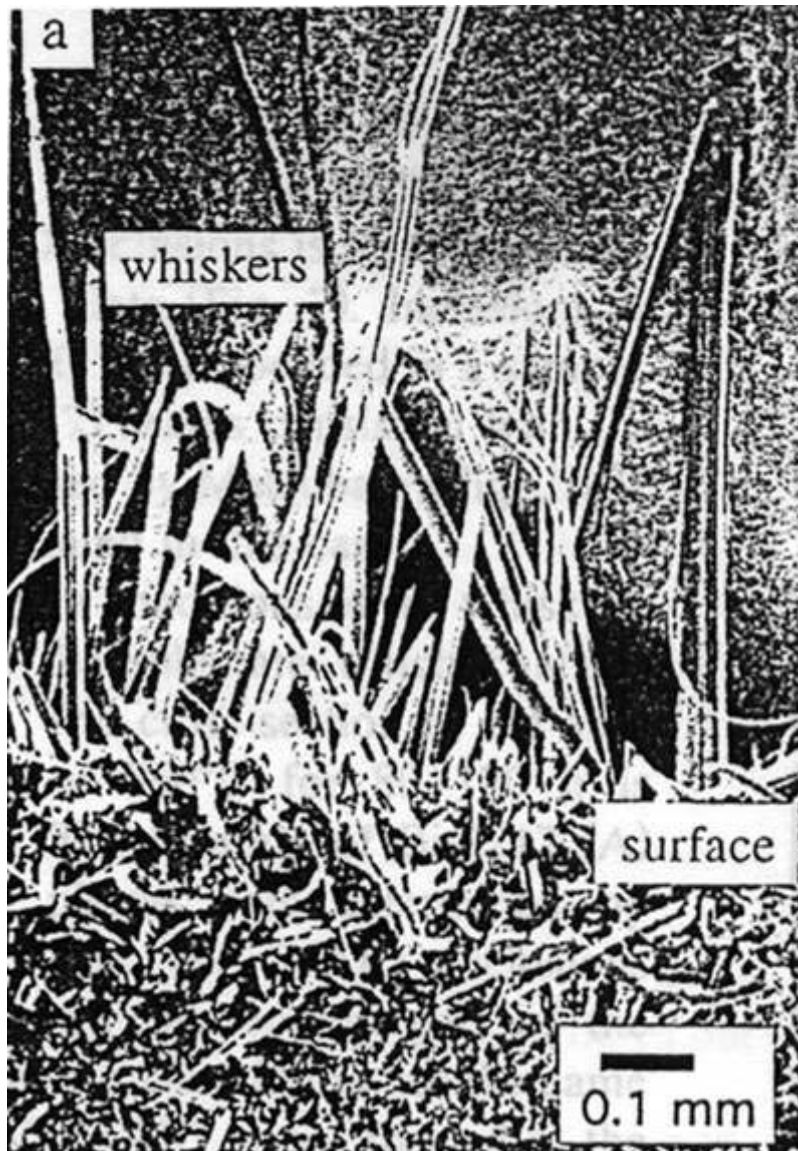
**Механизм
Пар-Жидкость-Кристалл**

Рост вискеров (манганиты)



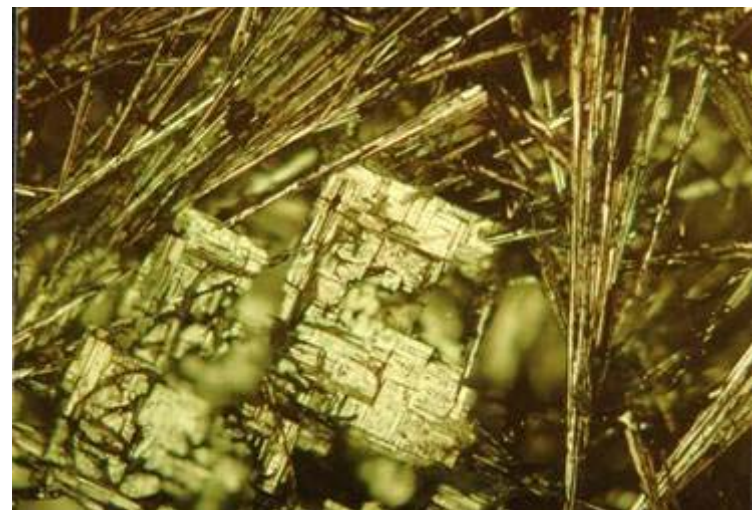
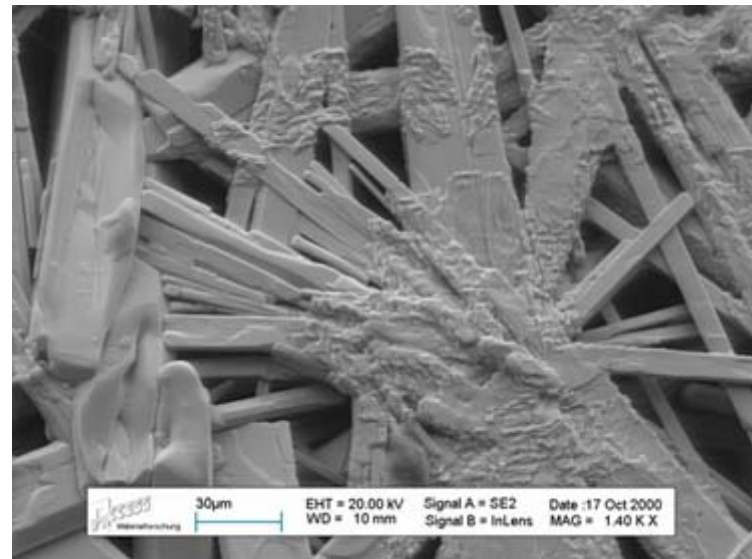
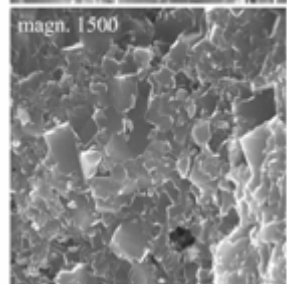
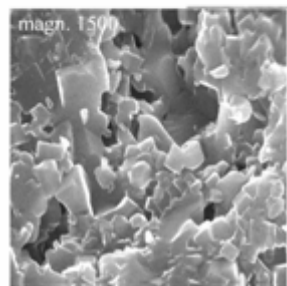
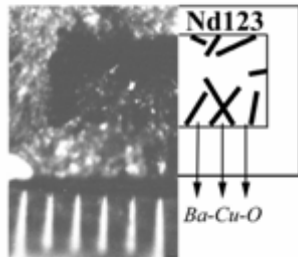
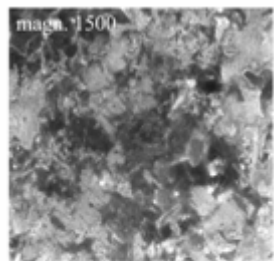
Летучесть $\text{BaCl}_2 \ll \ll$ летучести MnCl_2 : MnCl_2 – перенос вещества,
 BaCl_2 – капля растворителя на растущем кристалле

Рост вискеро́в (ВТСП Bi2212)

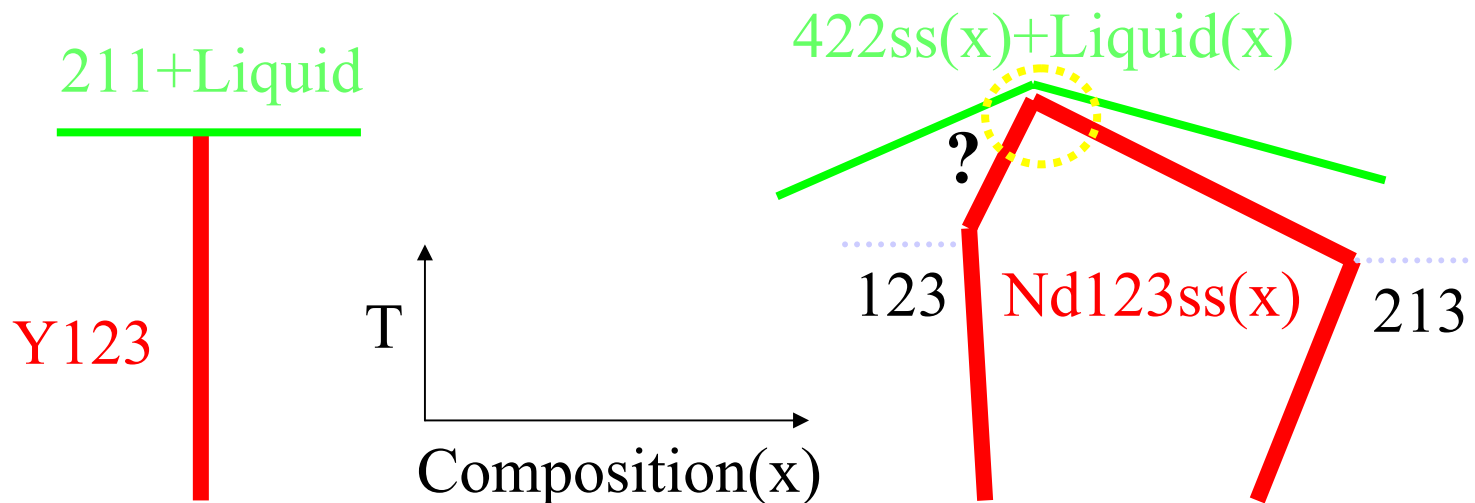


Рост за счет капиллярного потока расплава к основанию растущей иглы

Рост вискеров (ВТСП Nd123)



Причины роста вискеров



“Point” Y123 phase

Nd123ss solid solution

The Gibbs phase rule: $C=4$, $P=5$, $pO_2=\text{const}$ $\rightarrow F=0$

$Nd123 + BaCuO_2 = Nd422ss + L(x) + O_2$ $\rightarrow T_c = \max(T_p \downarrow)$

$Nd213 + CuO = Nd201 + L(x) + O_2$

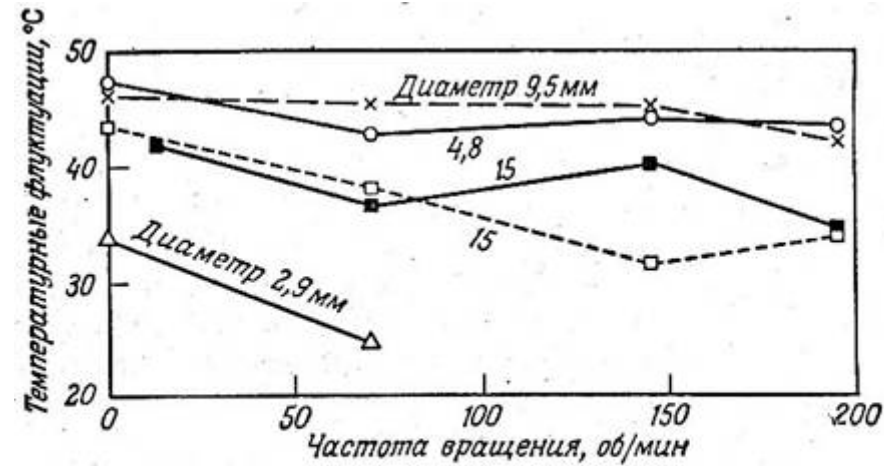
$Nd123ss(x=\text{const}>0) = Nd422ss + L(x) + O_2$ $\rightarrow T_p = \max(T_c \downarrow)$

Дефекты

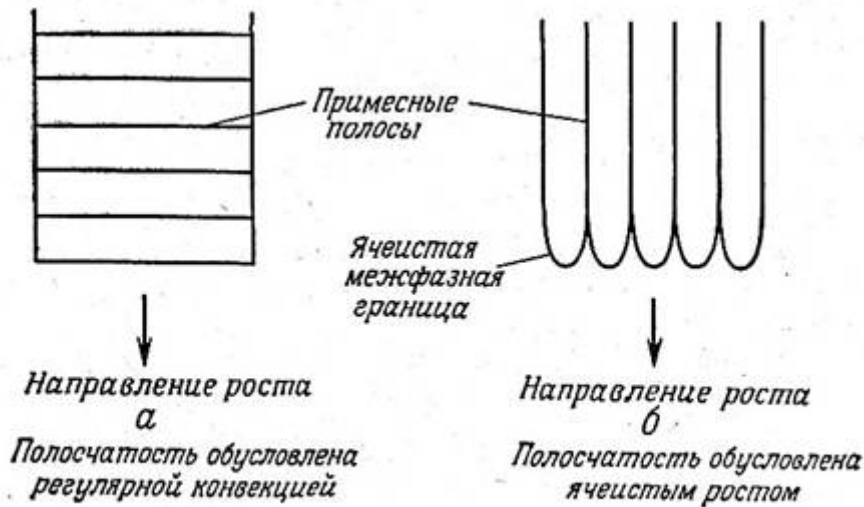
Дефекты кристалла – запись / память истории его получения:

- «Лишние, паразитные грани» и сrostки кристаллов,
- Низкоугловые домены, составляющие кристалл,
- Двойниковые дефекты,
- Холмики роста на гранях,
- Макроспирали/ступени роста и нарастающие монослои,
- Захваченные включения твердых частиц и микрокапель питающей среды,
- Полосчатая структура,
- Колебания состава и микропримесей,
- Дислокации и микронапряжения,
- Антифазные границы и структуры срастания, дефекты упаковки
- Точечные дефекты

Полосчатая структура



Влияние перемешивания на нерегулярную конвекцию

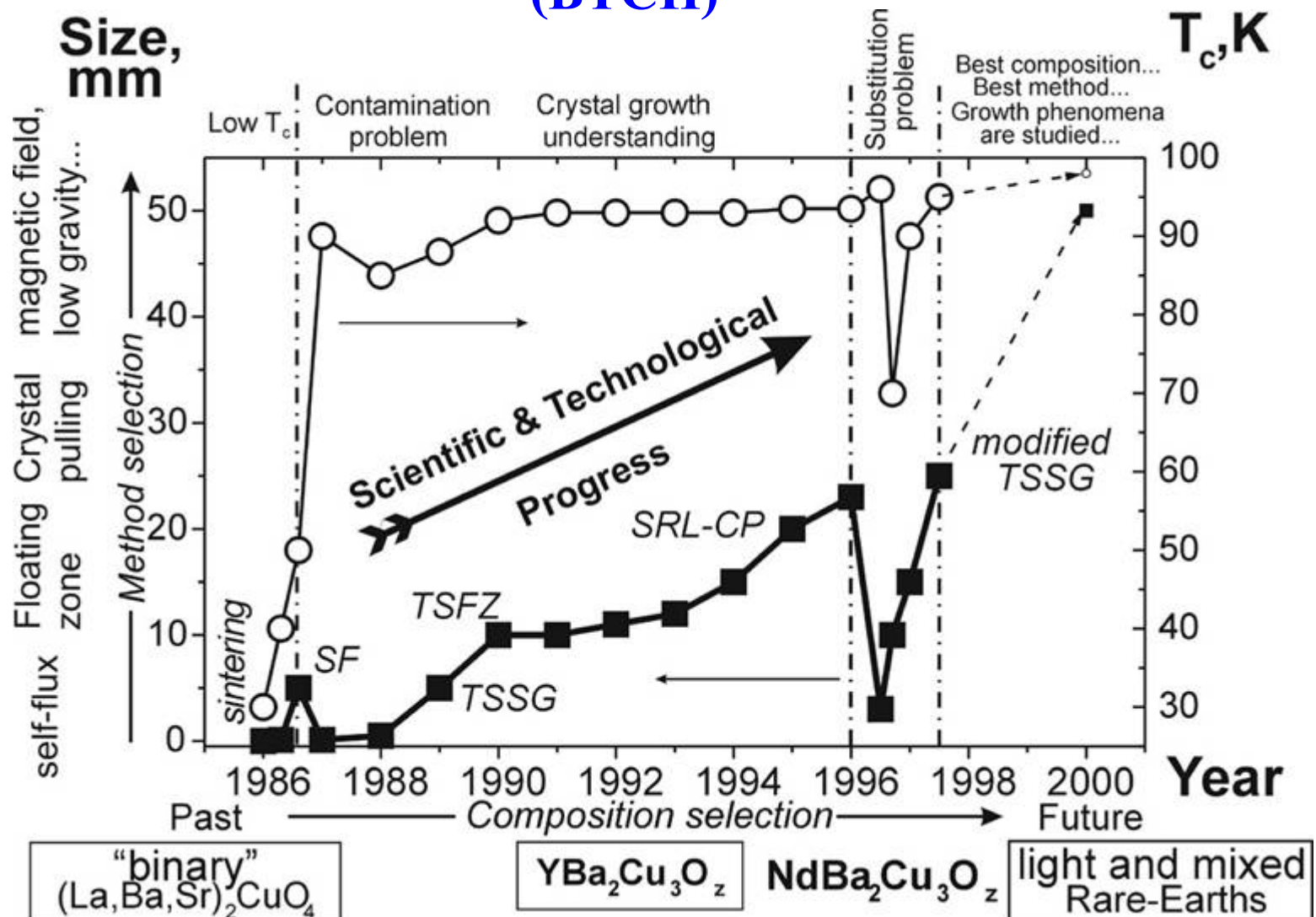


Возникновение полосчатости.

Образование квазирегулярных структур / неоднородностей зависит от:

- флуктуаций температуры и состава расплава во времени (локальных условий роста),
- конвекции расплава (для подавления полосчатости используются магнитные поля и кристаллизация в невесомости),
- коэффициента распределения примесей,
- захвата твердых частиц примесей и микрокапель ростовой среды.

Прогресс в росте кристаллов (ВТСП)



Контрольные вопросы

1. Зачем нужны монокристаллы?
2. Является ли рост монокристалла равновесным явлением и почему? Как можно контролировать состав монокристаллов?
3. Какие существуют механизмы формирования граней и практические методы роста объемных монокристаллов? Опишите основные механизмы образования вискеров и типичные системы, которые используются для роста вискеров. Чем определяется анизотропия роста монокристалла?
4. Как достигнуть хорошей огранки монокристалла и атомно-гладких граней? Могут ли существовать монокристаллы с осями пятого порядка?
5. От каких факторов зависит форма спиралей роста на гранях монокристалла?
6. Чем вызвано образование дендритов?
7. Почему в кристалле существует «равновесная концентрация дефектов»? Докажите это термодинамически.

Литература

1. Р.Лодиз, Р.Паркер, Рост монокристаллов, М.:Мир, 1974
2. А.Вест, Химия твердого тела, т.1, М.:Мир, 1988
3. Современная кристаллография. Т.3. Образование кристаллов, М.: Наука, 1980
4. Y.Shiohara, E.A.Goodilin, Single crystal growth for science and technology, Chapter 189, v.30, in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths (editors K.A.Gschneidner, Jr., L.Eyring, M.B.Maple, Elsevier Science), 2000, pp.67-221.